PHẠM LUẬN

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ NGUYÊN TỬ

(In Lần thứ 2 có sửa chữa và bổ sung)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

LỜI MỞ ĐẦU

Phép đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử là những kĩ thuật phân tích hóa lí, đã và đang được phát triển và ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kĩ thuật, trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, y dược, địa chất, hóa học. Đặc biệt ở các nước phát triển, phương pháp phân tích phổ phát xạ nguyên tử đã trở thành một trong các phương pháp dùng để phân tích lượng vết các kim loại trong nhiều đối tượng khác nhau như đất, nước, không khí, thực phẩm, v.v... Hiện nay trong công tác nghiên cứu bảo vệ môi trường, phương pháp phân tích này là một công cụ đắc lực để xác định các kim loại nặng độc hại.

Ở nước ta, kĩ thuật phân tích theo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử cũng đã được phát triển và ứng dụng trong khoảng hơn hai chục năm nay. Một số phòng thí nghiệm đã được trang bị máy đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử, hoặc do Nhà nước ta đầu tư, hoặc do sự viện trợ của các tổ chức nước ngoài theo các chương trình khác nhau. Một số cán bộ khoa học của ta đã được cử ra nước ngoài học tập, nghiên cứu và đào tạo. Song đại đa số không có điều kiện đó, nhưng lại cần sử dụng kĩ thuật phân tích này cho công việc phân tích của họ. Hầu hết các tài liệu hay sách khoa học về kỹ thuật này lại bằng tiếng Anh. Mặt khác, chúng ta lại chưa có một cuốn sách hoặc các tài liệu cơ sở lí thuyết bằng tiếng Việt về kĩ thuật phân tích này.

Do thực thế đó, để đóng góp cho công tác đào tạo sinh viên trên lĩnh vực kĩ thuật phân tích này của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, cũng như tạo điều kiện cho một số cán bộ khoa học, công nhân viên phân tích của các phòng thí nghiệm khác có tài liệu tham khảo, chúng tôi mạnh dạn biên soạn cuốn sách này. Nó được coi như là giáo trình cơ sở lí thuyết về *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử.* Đây cũng là nội dung nhằm phục vụ đào tạo cao học về kĩ thuật phân tích này.

Đây là giáo trình tiếng Việt đầu tiên về kĩ thuật phân tích hiện đại này nên không thể tránh khỏi những hạn chế và thiếu sót nhất định. Vì thế rất mong sự đóng góp thêm ý kiến của các bạn bè đồng nghiệp và các độc giả quan tnm, để tác giả có điều kiện bổ sung cho hoàn chỉnh hơn.

Nhân dịp này chúng tôi xin chân thành cảm ơn GS. TS. J.F.M. Maessen, GS. TS. J. Kragton, GS. TS. Ban, TS. J.C. Kraak, các kĩ sư H. Balker và J.W. Elgersma (khoa Hóa, trường Đại học tổng hợp Amsterdam, Hà Lan), GS. TSKH. Trịnh Xuân Giản (Viện Hóa), TS. Nguyễn Hoàng (ĐHQGHN), PGS. TS. Phạm Gia Huệ (ĐH Dược) và các đồng nghiệp Bộ môn Hóa Phân tích khoa Hóa học đã có nhiều ý kiến đóng góp cho nội dung của giáo trình này.

Phạm Luận

PHẦN I

Chương 1
ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP AES

1.1 Sự phân loại phổ

Phân tích quang phổ là tên gọi chung cho một hệ các phương pháp phân tích quang học dựa *trên cơ sở ứng dụng những tính chất quang học của nguyên tử, Ion, phân tử và nhóm phân tử.* Ví dụ, tính chất phát xạ hay hấp thụ quang của nguyên tử, tinh chất hấp thụ quang của phân tử, v.v... Vì vậy tùy theo quan niệm, dựa theo những điều kiện kích thích phổ, phương tiện thu ghi và quan sát phổ, cũng như bản chất của quá trình sinh ra phổ mà người ta có một số cách phân chia thành những phép đo khác nhau, như phép đo phổ phát xạ nguyên tử, hấp thụ nguyên tử, phép đo phổ hồng ngoại,... Tuy thế, nhưng có hai cách phân chia sau đây là phù hợp hơn:

1.1.1 Sự phân chia theo đặc trưng của phổ

Theo cách này người ta có những phương pháp phân tích quang học sau:

Phương pháp phân tích phổ nguyên tử, gồm có:

a) Phổ pháp xạ nguyên tử

b) Phổ hấp thụ nguyên tử

c) Phổ huỳnh quang nguyên tử

Đây là phổ do sự chuyển mức năng lượng của các điện tử hóa trị của nguyên tử ở trạng thái khí (hơi) tự do, khi bị kích thích mà sinh ra.

Phương pháp phân tích phổ phân tử, gồm có:

a) Phổ hấp thụ phân tử trong vùng UV-VIS

b) Phổ hồng ngoại (IR và NIR)

c) Phổ tán xạ Raman

Phổ này được quyết định bởi các điện tử hóa trị của nguyên tử ở trong phân tử, đó là những điện tử hóa trị nằm trong liên kết hay một cặp còn tự do, chuyển mức năng lượng khi bị kích thích.

♦ Phổ Rơn-ghen (tia X), là phổ của điện tử nội của nguyên tử, gồm có:

+ Phổ phát xạ tia X

+ Phổ huỳnh quang tia X

+ Phổ nhiễu xạ tia X

♦ Phổ cộng hưởng từ, gồm:

a) Cộng hưởng từ điện tử (ERMS).

b) Cộng hưởng từ proton (hạt nhân: NRMS))

♦ Phương pháp phân tích khỏi phổ: Phổ này được quyết định bởi khối lượng của các Ion phân tử hay các mảnh Ion của chất phân tích bị cắt ra (tỉ số m/z).

Đây là cách phân chia được sử dụng rộng rãi và được coi như là hợp lí nhất và tương ứng với ngay từng phép đo cụ thể..

1.1.2 Phân chia theo độ dài sóng

Như chúng ta đã biết, bức xạ điện từ có đủ mọi bước sóng, từ sóng dài hàng ngàn mét đến sóng ngắn vài micromet hay nanomet. Do đó phổ của bức xạ điện từ đầy đủ phải chứa hết tất cả các vùng sóng đó. Nhưng trong thực tế không có một dụng cụ quang học nào có thể có khả năng thu nhận, phân li hay phát hiện được toàn bộ vùng phổ như thế. Vì thế người ta chia phổ điện từ thành nhiều miền (vùng phổ) khác nhau. Đó là nguyên tắc của cách chia thứ hai này (bảng 1.1).

Bảng 1.1

Sự phân chia phổ theo độ dài sóng

STT	Tên vùng phổ	Độ dài sóng
1	Tia gama (γ)	< 0,1 nm
2	Tia X	0,1+ 5 nm
3	Tử ngoại	80 + 400 nm
4	Khả kiến	400 + 800 nm
5	Hồng ngoại	1+ 400 μm
6	Sóng ngắn	400 + 1000 μm
7	Sóng Rađa	0,1+ 1 cm
8	Sóng cực ngắn	0,1 - 50 cm
9	Tivi - FM	1 +10 m
10	Sóng rađio	10 + 1500 m

Trong bảng 1.1, vùng phổ từ 3 đến 5 là vùng phổ quang học. Các phổ này xuất hiện do sự chuyển mức năng lượng của các điện tử hóa trị của nguyên tử và phân tử, khi bị kích thích. Việc phân chia theo cách này cũng có những điểm chưa rõ ràng, như trong vùng tử ngoại và khả kiến thì có cả phổ của nguyên tử và phân tử, mà bản chất của hai loại phổ đó và sự kích thích của hai loại đó lại rất khác nhau.

Trên đây là hai cách phân chia chính còn hay được dùng. Tất nhiên còn có một số cách phân chia khác. Nhưng có nhiều nhược điểm và ít được sử dụng, nên không đề cập đến ở đây.

Sự phân chia này có tính chất giới thiệu chung toàn bộ vùng phổ. Song, trong giáo trình này chúng tôi chỉ đề cập đến phổ phát xạ nguyên tử, và phương pháp phân tích ứng dụng tính chất phát xạ của nguyên tử ở trạng thái hơi được gọi là *Kĩ thuật phân tích phổ phát xạ nguyên tử.*

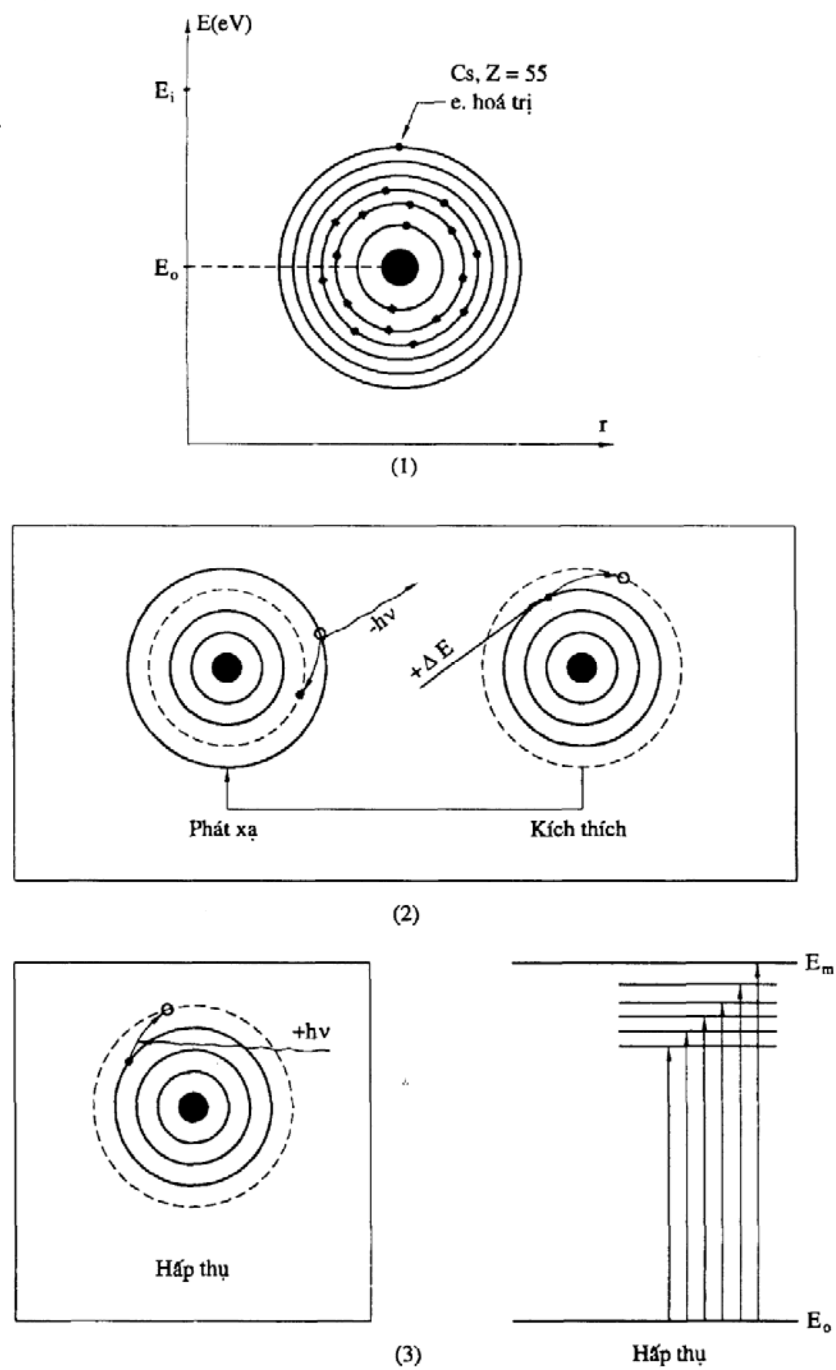
1.2 Sự xuất hiện phổ phát xạ nguyên tử

1.2.1 Tóm tắt về cấu tạo nguyên tử

Hàng ngày chúng ta thường đã quen với những tên gọi, sắt (Fe), đồng (Cu) chì (Pb), bạc (Ao), vàng (Au), nhôm (Aj), kẽm (Zn),... Đó là những nguyên tố hóa học. Đến nay người ta đã biết trên 110 nguyên tố hóa học khác nhau. Nhưng về mặt hóa học và theo thuyết của Đalton, nguyên tố hóa học bao gồm những nguyên tử của cùng một loại và nguyên tử là phần tử nhỏ nhất còn giữ được tính chất hóa học của nguyên tố. Nguyên tử của mỗi nguyên tố hóa học có cấu tạo khác nhau nên chúng có tính chất khác nhau. Quyết định tính chất vật lí và hóa học của chúng là cấu tạo của lớp vỏ electron trong nguyên tử, đặc biệt là các điện tử hóa trị.

Nguyên tử của mọi nguyên tố hóa học đều được xây dựng từ một hạt nhân nguyên tử và các electron (điện tử). Trong nguyên tử, hạt nhân ở giữa, các điện tử chuyển động xung quanh hạt nhân theo những quỹ đạo (orbital) tương đối. Hạt nhân chiếm thể tích rất nhỏ trong không gian của nguyên tử (khoảng 1/10.000 thể tích nguyên tử), nhưng lại chiếm hầu như toàn bộ khối lượng của nguyên tử. Nếu coi đường kính nguyên tử là 10-8cm, thì đường kính hạt nhân chỉ chiếm khoảng 10^{-12}cm. Như vậy, lớp vỏ của nguyên tử ngoài hạt nhân là rất rộng, nó chính là không gian chuyển động của điện tử. Sự chuyển động của điện tử trong không gian này rất phức tạp. Nó vừa tuân theo quy luật của chuyển động sóng, lại vừa tuân theo quy luật chuyển động của các hạt vi mô. Song trong một điều kiện nhất định và một cách tương đối, người ta vẫn thừa nhận các điện tử chuyển động trong không gian của nguyên tử theo các quỹ đạo. Nhưng theo quan điểm hiện đại của cơ lượng tử thì đó là các đám mây electron.

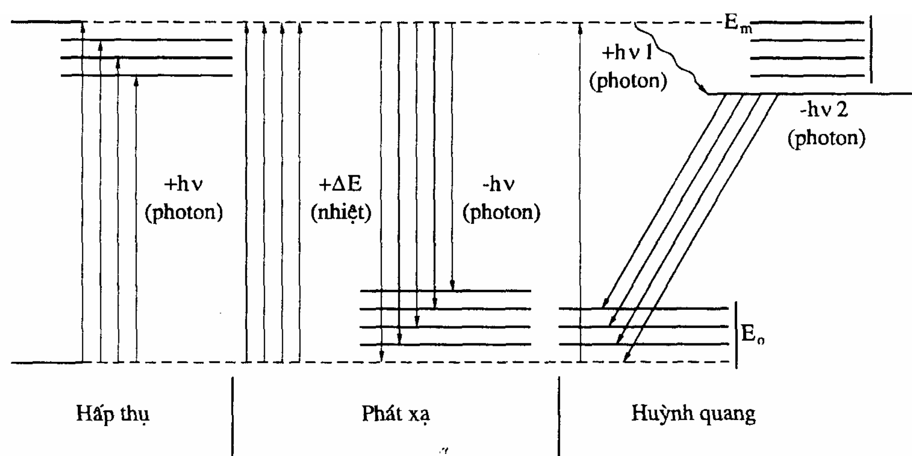
Trong lớp vỏ nguyên tử, điện tử phân bố thành từng lớp ứng với số lượng tử chính của nguyên tử (n). Trong từng lớp lại có nhiều quỹ đạo ứng với số lượng tử phụ 1 của nguyên tử. Đó là các phân lớp. Nhưng theo nguyên lí vững bền thì điện tử bao giờ cũng chiếm và làm đầy những quỹ đạo có mức năng lượng thấp trước. Sau đó mới đến những quỹ đạo có mức năng lượng cao hơn. Thứ tự sắp xếp đó là: ls, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, *v.v...* (hình 1.1a).



Hình 1.1a

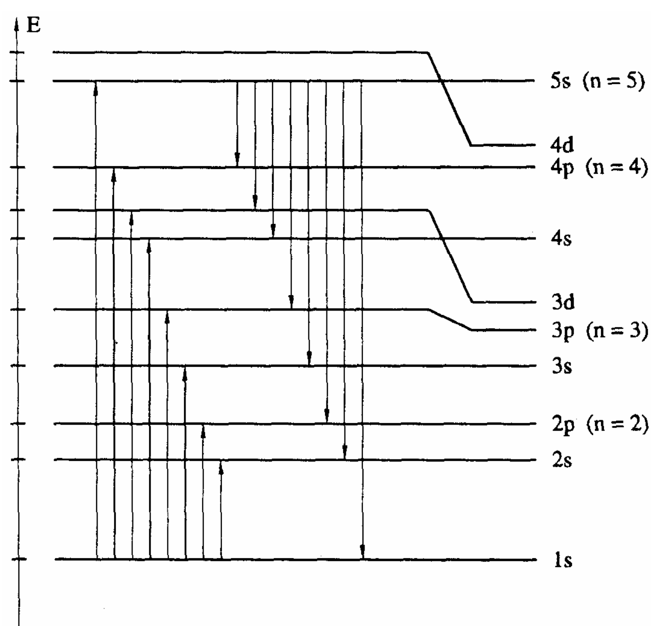
Sơ đồ phân bố năng lượng trong nguyên tử

(1)-cấu tạo nguyên tử: (2)-phân bố năng lượng trong lớp vỏ nguyên tử.



Quá trình phát xạ và hấp thụ của một nguyên tử.

E_0: Năng lượng ở trạng thái cơ bản; cm: Năng lượng ở trạng thái kích thích; + hv và + ΔE: Năng lượng kích thích; - hv: Tia phát xạ.



Hình 1.1 b

Sơ đồ phân bố năng lượng trong nguyên tử và sinh phổ

1.2.2 Sự xuất hiện phổ phát xạ

Trong điều kiện bình thường, các điện tử chuyển động trên các quỹ đạo ứng với mức năng lượng thấp nhất. Khi đó *nguyên tử ở trạng thái bền vững, trạng thái cơ bản.* Ở trạng thái này nguyên tử không thu và cũng không phát năng lượng. Nhưng nếu cungcấp năng lượng cho nguyên tử thì trạng thái đó không tồn tại nữa. Theo quan điểm của thuyết lượng tử, khi ở trạng thái khí, điện tử chuyển động trong không gian của nguyên tử, đặc biệt là các điện tử hóa trị, nếu chúng nhận được năng lượng ở bên

ngoài (điện năng, nhiệt năng, hóa năng,...) thì điện tử sẽ chuyển lên mức năng lượng cao hơn. Khi đó nguyên tử đã bị kích thích. Nó tồn tại ở trạng thái kích thích. Nhưng trạng thái này không bền vững. Nguyên tử chỉ lưu lại ở trạng thái này nhiều nhất là 10 8 giây. Sau đó nó luôn luôn có xu hướng trở về trạng thái cơ bản ban đầu bền vững. Nghĩa là giải phóng năng lượng mà chúng đã hấp thụ được trong quá trình trên dưới dạng của các bức xạ quang học. Bức xạ này chính là phổ phát xạ của nguyên tử, nó có tần số được tính theo công thức:

$$\Delta E = (E_n - E_0) = hv \qquad (1.1)$$

hay: $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

trong đó:

E_n và E_0 là năng lượng của nguyên tử ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích n;

h là hằng số Plank ($6{,}626.10^{-7}$ erk.s) hay h = $4{,}1.10^{-15}$ eV.s;

c là tốc độ ánh sáng (3.10^8 m/gy) - $2{,}99793.10^8$ m/gy;

v là tần số của bức xạ đó;

λ là bước sóng của bức xạ đó.

Trong biểu thức trên, nếu giá trị ΔE là nm ta có quá trình hấp thụ và khi giá trị ΔE dương ta có quá trình phát xạ của nguyên tử.

Nhưng trong nguyên tử, sự chuyển mức của điện tử từ mức năng lượng E_n không phải chỉ về mức E_0, mà có rất nhiều sự chuyển mức từ E_n về các mức khác E_{01}, E_{02}, $E_{03...}$ cùng với mức E_0. Nghĩa là có rất nhiều sự chuyển mức của điện tử đã được lượng tử hóa, và ứng với mỗi bước chuyển mức đó ta có 1 tia bức xạ, tức là một vạch phổ. Chính vì thế mà một nguyên tố khi bị kích thích thường có thể phát ra rất nhiều vạch phổ phát xạ. Nguyên tố nào có nhiều điện tử và có cấu tạo phức tạp của các lớp điện tử hóa trị thì càng có nhiều vạch phổ phát xạ. Một cách tượng trưng ta có thể mô tả quá trình kích thích và phát xạ của nguyên tử theo mô hình trong hình 1.2.

Nếu dùng máy quang phổ để thu chùm ra phát xạ đó, phân li và ghi lại các chùm tia phát xạ do nguyên tử phát ra ta sẽ được một dải phổ từ sóng ngắn đến sóng dài. Đó là phổ phát xạ của nguyên tử của các nguyên tố và nó là phổ vạch. *Như vậy, phổ phát xạ nguyên tử là sản phẩm sinh ra do sự tương tác vật chất, mà ở đây là các nguyên tử tự do ở trạng thái khí với một nguồn năng lượng nhiệt, điện... nhất định phù hợp.* Nhưng trong nguồn sáng, không phải chỉ có nguyên tử tự do bị kích thích, mà có cả Ion, phân tử, nhóm phân tử. Các phần tử này cũng bị kích thích và phát ra phổ phát xạ của nó. Tất nhiên là trong mức độ khác nhau tùy thuộc vào khả năng kích thích của nguồn năng lượng. Vì vậy, phổ phát xạ của vật mẫu luôn bao gồm ba thành phần:

1. Nhóm phổ vạch. Đó là phổ của nguyên tử và con. Nhóm phổ vạch này của các nguyên tố hóa học hầu như thường nằm trong vùng phổ từ 190-1000nm (vùng UV-VIS). Chỉ có một vài nguyên tố á kim hay kim loại kiềm mới có một số vạch phổ nằm ngoài vùng này.

2. Nhóm phổ đám. Đó là phổ phát xạ của các phân tử và nhóm phân tử. Ví dụ

phổ của phân tử MeO, CO và nhóm phân tử CN. Các đám phổ này xuất hiện thường có một đầu đậm và một đầu nhạt. Đầu đậm ở phía sóng dài và nhạt ở phía sóng ngắn. Trong vùng tử ngoại thì phổ này xuất hiện rất yếu và nhiều khi không thấy. Nhưng trong vùng khả kiến thì xuất hiện rất đậm, và làm khó khăn cho phép phân tích quang phổ vì nhiều vạch phân tích của các nguyên tố khác bị các đám phổ này che lấp.

3. Phổ nền liên tục. Đây là phổ của vật rắn bị đất nóng phát ra, phổ của ánh sáng trắng và phổ do sự bức xạ riêng của điện tử. Phổ này tạo thành một nền mờ liên tục trên toàn dải phổ của mẫu. Nhưng nhạt ở sóng ngắn và đậm dần về phía sóng dài. Phổ này nếu quá đậm thì cũng sẽ cản trở phép phân tích.

Ba loại phổ trên xuất hiện đồng thời khi kích thích mẫu phân tích và trong phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử người ta phải tìm cách loại bớt phổ đám và phổ nền. Đó là hai yếu tố nhiễu.

1.3 Nguyên tắc của phép đo phổ phát xạ (AES)

Từ việc nghiên cứu nguyên nhân xuất hiện phổ phát xạ, chúng ta có thể khái quát phương pháp phân tích dựa trên cơ sở đo phổ phát xạ của nguyên tử phải bao gồm các bước như sau:

1. Trước hết mẫu phân tích cần được chuyển thành hơi (khí) của nguyên tử hay Ion tự do trong môi trường kích thích. Đó là quá trình hóa hơi và nguyên tử hòa mẫu. Sau đó dùng nguồn năng lượng phù hợp để kích thích đám hơi đó để chúng phát xạ. Đấy là quá trình kích thích phổ của mẫu.

2. Thu, phân 1i và ghi toàn bộ phổ phát xạ của vật mẫu nhờ máy quang phổ. Trước đây, phổ được ghi lên kính ảnh hay phim ảnh. Chính máy quang phổ sẽ làm nhiệm vụ này. Nhưng những trang bị hiện đại ngày nay có thể thu và ghi trực tiếp các tín hiệu cường độ phát xạ của một vạch phổ dưới dạng các lực trên băng giấy hay chỉ ra các sóng cường độ vạch phổ trên máy in (printer), ghi lại vào đĩa từ của máy tính.

3. Đánh giá phổ đã ghi về mặt định tính và định lượng theo những yêu cầu đã đặt ra. Đây là công việc cuối cùng của phép đo.

Chính vì vậy, ứng với các nhiệm vụ và nguyên tắc này, để thực hiện một phép phân tích dựa theo phổ phát xạ của nguyên tử người ta phải cần một hệ thống trang bị cũng gồm ba phần tương ứng như thế.

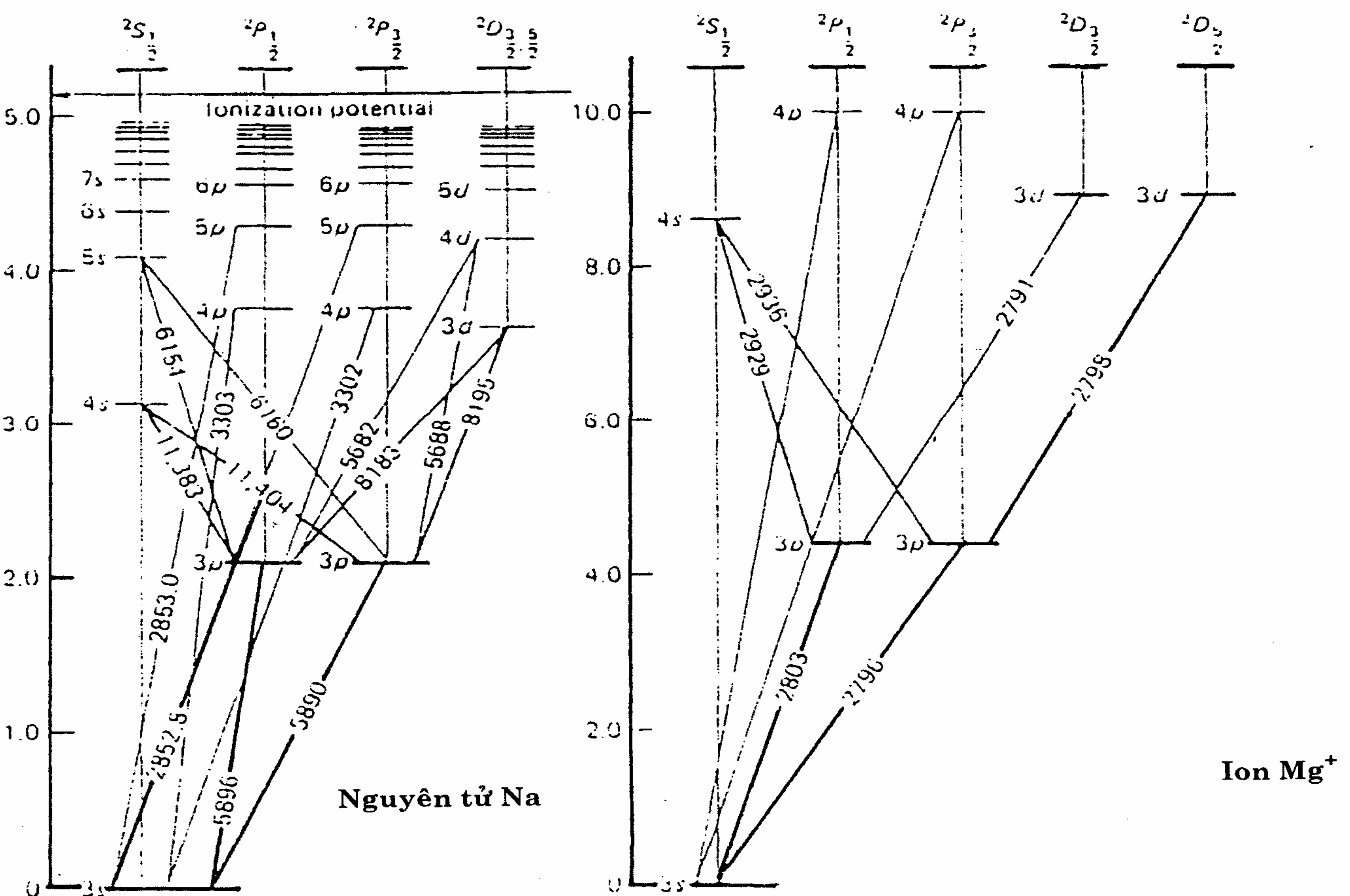
A. Trang bị cơ bản (tối thiểu phải có):

♦Phần 1: Nguồn năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu và kích thích phổ của mẫu phân tích, để có phổ của nguyên tố phân tích.

♦Phần 2: Máy quang phổ để thu, phân li và ghi lại phổ phát xạ của mẫu phân tích theo vùng phổ ta mong muốn.

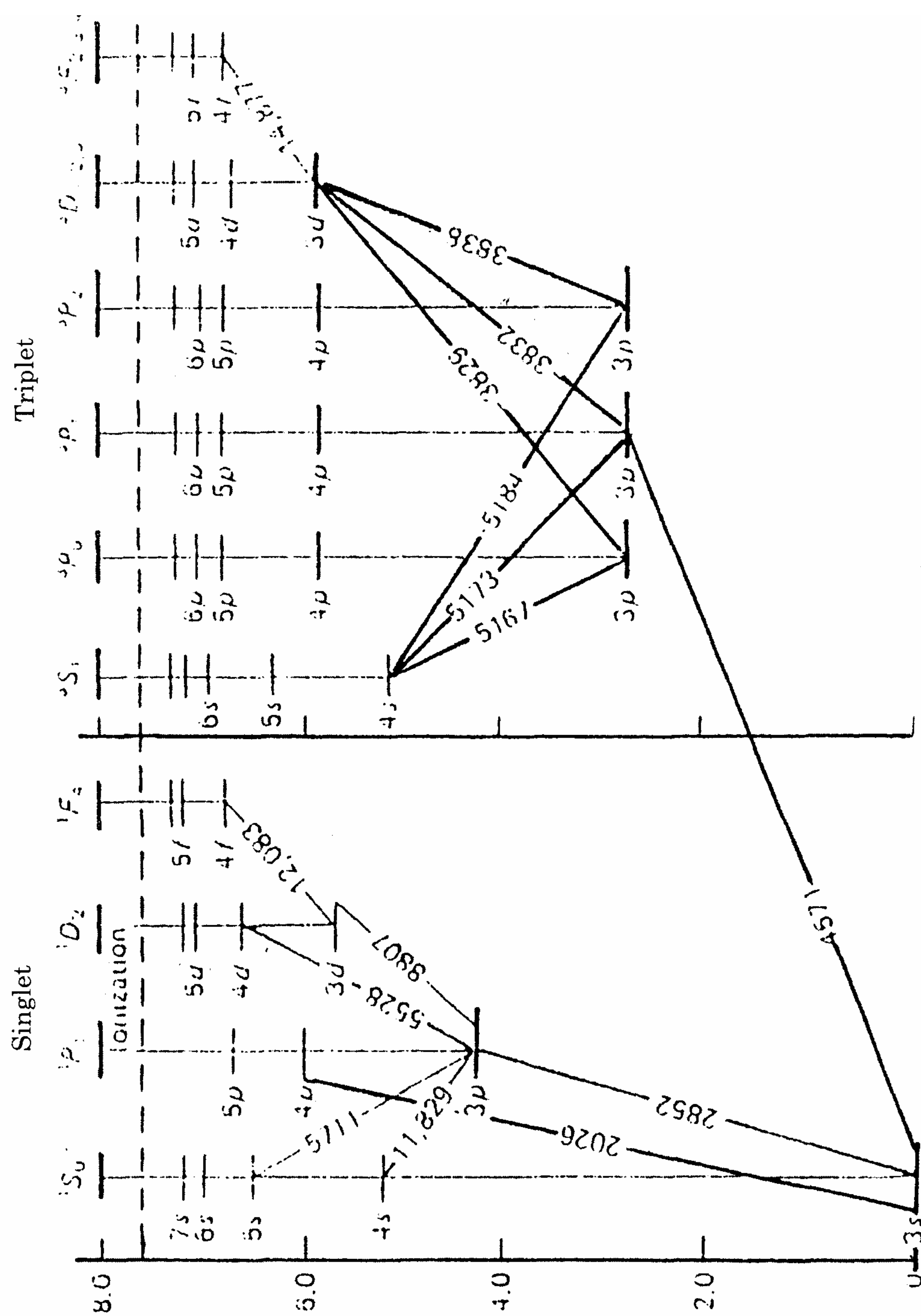
♦Phần 3: Hệ thống trang bị để đánh giá định tính, định lượng và chỉ thị hay biểu thị các kết quả.

Một cách tổng quát, ta có thể mô tả nguyên tắc này theo sơ đồ ở hình 1.3.



Hình 1.2a

Sơ đồ vạch phổ phát xạ của nguyên tử Na và ion Mg^+



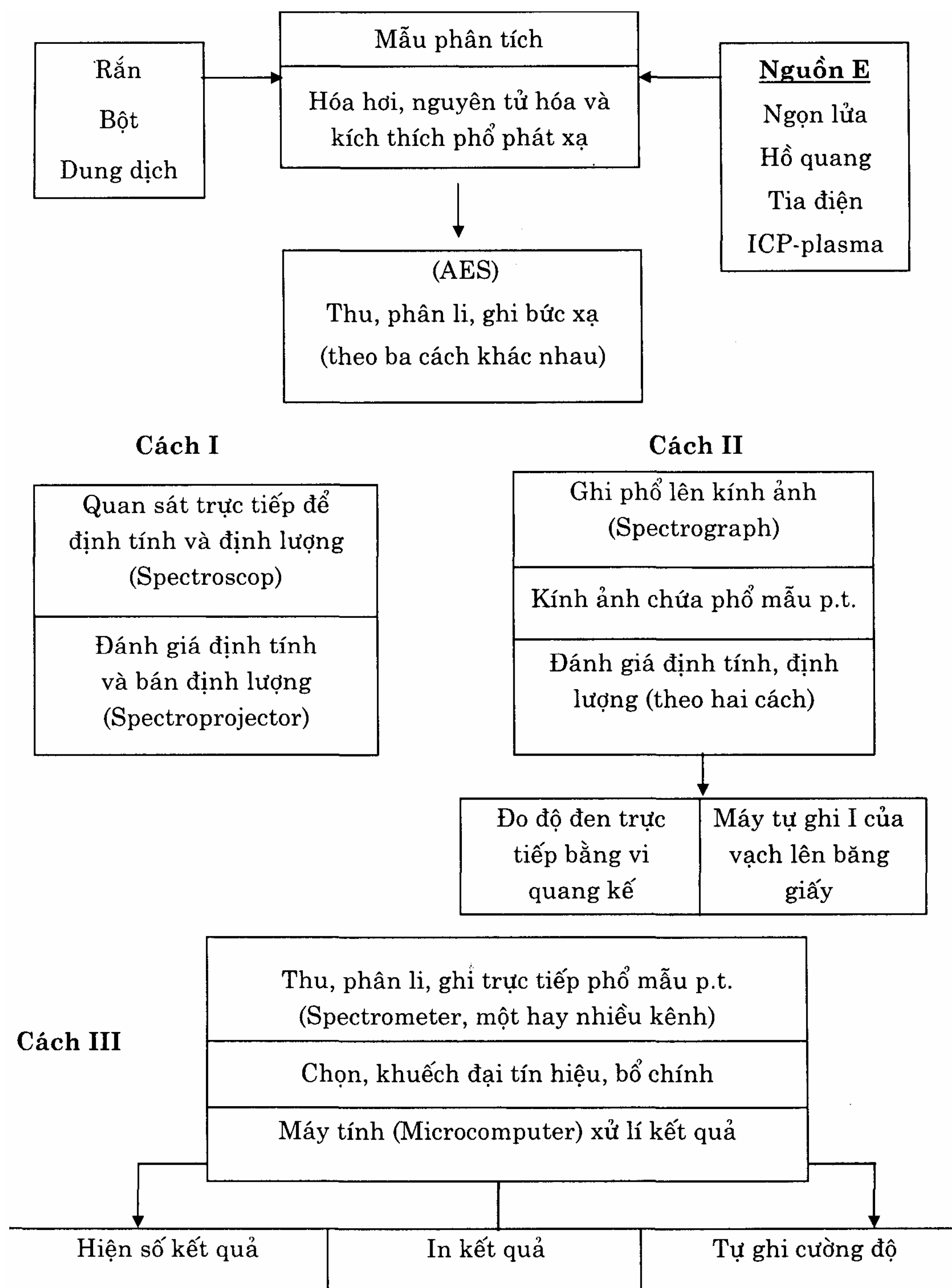
Hình 1.2b
Sơ đồ vạch phổ phát xạ của nguyên tử Mg

B. Trang bị hoàn chỉnh:

Có thêm các bộ phận sau:

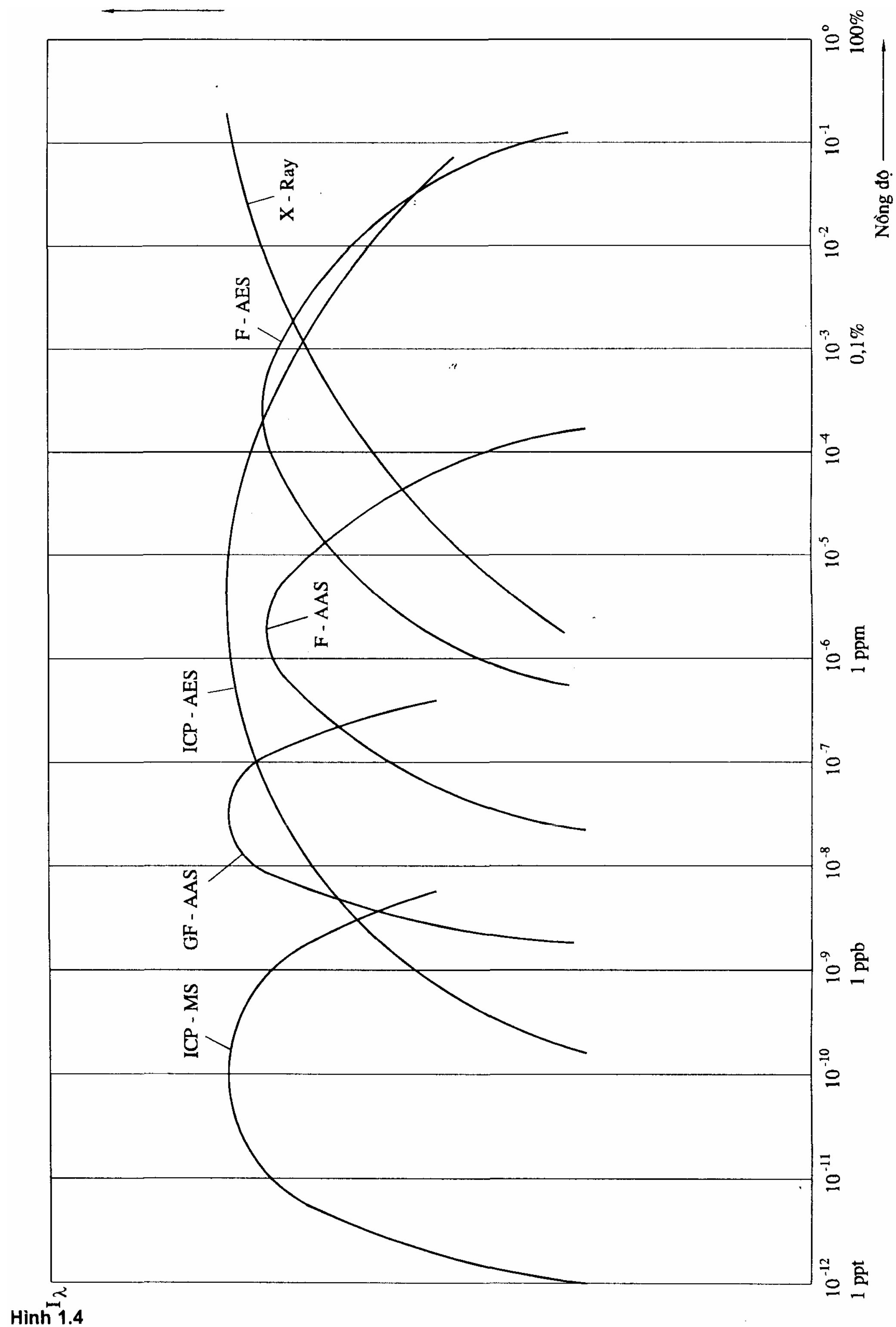
1. Bộ tự động bơm hay đưa mẫu vào để đo.

2. Hệ máy tính và phần mềm của nó.



Hình 1.3

Sơ đồ nguyên lí của quá trình phân tích AES



Hình 1.4

Vùng nồng độ phân tích của các phương pháp phổ

1.4 Đối tượng của phương pháp phân tích phổ phát xạ

Bên cạnh mục đích nghiên cứu vật lí quang phổ nguyên tử, phép đo phổ phát xạ nguyên tử là một phương pháp phân tích vật lí dựa trên tính chất phát xạ của nguyên tử ở trạng thái hơi để xác định thành phần hóa học của các nguyên tố, các chất trong mẫu phân tích. Vì vậy nó có tên *phân tích quang phổ hóa học.* Phương pháp này được sử dụng để phân tích định tính và định lượng các nguyên tố hóa học, chủ yếu là các kim loại trong mọi đối tượng mẫu khác nhau, như địa chất, hóa học, luyện kim, hóa dầu, nông nghiệp, thực phẩm, y dược, môi trường... thuộc các loại mẫu rắn, mẫu dung dịch, mẫu bột, mẫu quặng, mẫu khí. Tuy phân tích nhiều đối tượng, nhưng thực chất là *xác định các kim loại là chính,* nghĩa là các nguyên tố có phổ phát xạ nhạy, khi được kích thích bằng một nguồn năng lượng thích hợp; sau đó là một vài á kim như Si, P, C. Vì vậy, *đối tượng chính của phương pháp phân tích* dựa *theo phép đo phổ phát xạ của nguyên tử là các kim loại nồng độ nhỏ trong các loại mẫu khác nhau.* Với đối tượng á kim thì phương pháp này có nhiều nhược điểm và hạn chế về độ nhạy, cũng như những trang bị để thu, ghi phổ của chúng, vì phổ của hầu hết các á kim lại nằm ngoài vùng tử ngoại và khả kiến, nghĩa là phải có thêm những trang bị phức tạp mới có thể phân tích được các á kim.

1.5 Các ưu điểm và nhược điểm

Phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên từ sở dĩ được phát triển rất nhanh và được sử dụng trong nhiều lĩnh vực của khoa học, kĩ thuật công nghiệp, nông nghiệp và đời sống vì nó có những ưu điểm rất cơ bản:

a) Phương pháp này có độ nhạy rất cao. Bằng phương pháp này nhiều nguyên tố cớ thể được xác định đạt đến độ nhạy từ n.10^3 đến n.10^4 %. Nhưng với những trang bị hiện đại và với những nguồn kích thích phổ mới (ICP) người ta có thể đạt đến độ nhạy từ n.10^{-5} đến n.10^{-6} % đôi. Với nhiều nguyên tố mà không cần phải làm giầu mẫu phân tích (bảng 1). Vì thế nó là phương pháp để kiểm tra, đánh giá độ tinh khiết của nhiều hóa chất và nguyên liệu tinh khiết cao, phân tích lượng vết các kim loại nặng độc hại trong đối tượng thực phẩm, nước giải khát, môi trường. Trong khi đó với những đối tượng này thì phương pháp hóa học không thể nào đạt được.

b) Phương pháp này giúp chúng ta có thể tiến hành phân tích đồng thời nhiều nguyên tố trong một mẫu, mà không cần tách riêng chúng ra khỏi nhau. Mặt khác, lại không tốn nhiều thời gian, đặc biệt là phân tích định tính và bán định lượng.

c) Với những tiến bộ của kĩ thuật hiện nay và với những trang bị hiện nay đã đạt được, thì phương pháp phân tích theo phổ phát xạ nguyên tử là một phép đo chính xác tương đối cao. Trong nhiều trường hợp, với nồng độ nhỏ (cỡ ppm) mà sai số của phép đo là dưới 10%. Tất nhiên với những trang bị và máy móc cổ điển thì sai số có thể lớn hơn. Song thực tế nó đã bị những trang bị hiện đại đẩy lùi.

d) Phương pháp phân tích theo phổ phát xạ là một phương pháp phân tích tiêu tốn ít mẫu, chỉ cần từ 1 đến vài chục miligam mẫu là đủ. Đặc biệt là kĩ thuật phổ phát xạ.

e) Phương pháp phân tích này có thể kiểm tra được độ đồng nhất về thành phần của vật mẫu ở những vị trí (chỗ) khác nhau. Vì thế cũng được ứng dụng để kiểm tra độ đồng nhất của bề mặt vật liệu.

f) Trong nhiều trường hợp, phổ của mẫu nghiên cứu thường được ghi lại trên phim ảnh, kính ảnh hay trên băng giấy. Nó là những tài liệu lưu trữ và khi cần thiết có thể đánh giá hay xem xét lại mà không cần phải có mẫu phân tích.

Bên cạnh những ưu điểm đã nêu, phương pháp này cũng có một số nhược điểm và hạn chế nhất định. Trước hết phải nói đến là: Phương pháp này chỉ cho chúng ta biết được thành phần nguyên tố của mẫu phân tích, mà không chỉ ra được trạng thái liên kết của nó ở trong mẫu. Độ chính xác của phép phân tích phụ thuộc vào nồng độ chính xác của thành phần của dãy mẫu đầu vì các kết quả định lượng đều phải dựa theo các đường chuẩn của các dãy mẫu đầu đã được chế tạo sẵn trước.

Mặc dầu có một số nhược điểm và hạn chế, nhưng phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử ngày càng được phát triển và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau để xác định lượng vết các nguyên tố trong các đối tượng mẫu khác nhau. Đó là một phương pháp phân tích nhanh, có độ chính xác bảo đảm và độ nhạy khá cao, đặc biệt thích hợp cho phân tích đất hiếm, các loại nước, không khí, v.v.

1.6 Khả năng và phạm vi ứng dụng

Phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử ngày nay giữ vai trò quan trọng trong hóa học phân tích. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các ngành khoa học kỹ thuật, đặc biệt là vật lí và hóa học, sự phát triển của kĩ thuật đo và ghi tín hiệu, đã làm tăng khả năng ứng dụng to lớn của nó. Bằng phương pháp này người ta có thể xác định định tính, bán định lượng và định lượng được hơn năm chục kim loại và gần một chục nguyên tố á kim trong các đối tượng mẫu khác nhau (vô cơ và hữu cơ). Phương pháp phân tích này đã trở thành công cụ phân tích nguyên tố đắc lực chó nhiều lĩnh vực, nhất là sau khi có nguồn kích thích ICP.

a) *Phân tích quang phổ phát xạ trong ngành hóa và công nghiệp hóa học.* Nó là công cụ để các nhà hóa học xác định thành phần định tính và định lượng của nhiều chất, kiểm tra độ tinh khiết của các hóa phẩm, nguyên liệu và đánh giá chất lượng của chúng. Nó cũng là một phương pháp để xác định các đồng vị phóng xạ và nghiên cứu cấu trúc nguyên tử.

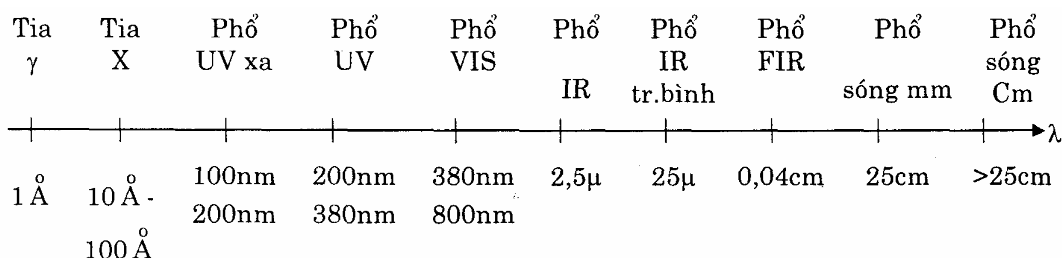
b) *Phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử trong địa chất.* Ngay từ khi mới ra đời, phương pháp này đã được các nhà địa chất sử dụng phân tích các mẫu quặng phục vụ cho công việc thăm dò địa chất và tìm tài nguyên khoáng sản. Vì thế ngành địa chất của tất cả các nước đều có phòng phân tích quang phổ phát xạ rất hiện đại và hoàn chỉnh.

c) *Phân tích quang phổ phát xạ trong luyện kim.* Luyện kim cũng là một ngành sử dụng phương pháp phân tích quang phổ phát xạ đầu tiên vào mục đích của mình trước cả ngành hóa. Chính tính chất nhanh chóng và độ nhạy của phương pháp này là một điều rất cần thiết đối với ngành luyện kim. Nó có thể là công cụ giúp các nhà luyện kim xác định ngay được thành phần của các chất đang nóng chảy trong lò luyện kim; qua đó mà họ có thể điều chỉnh nguyên liệu đưa vào để chế tạo được những hợp kim có thành phần mong muốn, kiểm tra thành phần, kiểm tra nguyên liệu.

d) *Phân tích quang phổ phát xạ trong tiêu ch uẩn học.* Trước đây con người tưởng rằng khó có thể hiểu biết được thành phần hóa học của các hành tinh xung quanh trái đất chúng ta. Nhưng phương pháp phân tích quang phổ phát xạ ra đời đã mở rộng tầm với cho con người. Bằng phương pháp phổ phát xạ và kết hợp với một số kính thiên văn, các nhà thiên văn có thể quan sát được thành phần của các nguyên tố hóa học của các hành tinh khác như mặt trăng, các vì sao. Chính những kết quả phân tích thành phần của các mẫu đất do vệ tinh lấy từ mặt trăng về đã nói lên ý nghĩa của phép đo phổ phát xạ trong lĩnh vực nghiên cứu thiên văn. Vì những kết quả phân tích thực tế các mẫu là rất phù hợp với những số liệu thu được trước đây qua phân tích tia sáng từ mặt trăng bằng hệ thống máy quang phổ và kính thiên văn.

e) *Phân tích quang phổ phát xạ trong nông nghiệp, y và sinh học*. Đây là những ngành khoa học sử dụng phương pháp này đcm lại nhiều kết quả rực rỡ, đặc biệt là trong việc nghiên cứu thổ nhưỡng, nghiên cứu các nguyên tố vi lượng trong đất trồng, trong cây trồng, trong phân bón của nông nghiệp, hay nghiên cứu thành phần thức ăn phục vụ chăn nuôi, phân tích nguyên tố vi lượng trong máu, serum, nước tiểu, phục vụ chữa bệnh.

f) *Phân tích quang phổ trong các lĩnh vực khác.* Ngoài những lĩnh vực đã nêu, phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử còn được một số ngành khác sử dụng như là một công cụ phân tích. Ví dụ như trong ngành dược để kiểm tra một số kim loại độc hại trong các dược phẩm (Pb, Cu, Zn, Hg,...). Ngành nghiên cứu cổ sử, công an, toà án, ngoại thương, cũng là những nơi đã sử dụng phương pháp phân tích quang phổ trong các lĩnh vực nghiên cứu và đã nâng phép đo phổ nguyên tử lên ngang tầm của thời đại.



Hình 1.5

Sự phân chia các loại phổ theo độ dài sóng

Chương 2

SỰ KÍCH THÍCH PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

2.1 Yêu cầu và nhiệm vụ của nguồn kích thích

Trong phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử, nguồn sáng được gọi là nguồn kích thích phổ và có một vai trò hết sức quan trọng. Vì nhờ nguồn năng lượng kích thích người ta có thể chuyển vật liệu mẫu phân tích thành trạng thái hơi của các nguyên tử và kích thích đám hơi phát sáng (phát xạ), nghĩa là nguồn năng lượng ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả của phép phân tích. Vì vậy nguồn năng lượng muốn dùng được vào mục đích phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử cần phải thực hiện được hai nhiệm vụ sau đây:

Trước hết nguồn năng lượng *phải hóa hơi, nguyên tử hóa và chuyển được hoàn toàn các nguyên liệu mẫu phân tích* vào vùng phóng điện (plasma). Có như thế thành phần của đám hơi trong plasma mới đồng nhất với thành phần của vật mẫu. Đồng thời nguồn *năng lượng phải có năng lượng đủ lớn* (nhiệt độ) để có thể kích thích được tốt nhất các nguyên tử của nguyên tố cần phân tích đi đến phát xạ ra phổ của nó.

Song như thế vẫn chưa hoàn toàn đủ. Vì một phương pháp phân tích chỉ có giá trị khi nó *có độ nhạy và độ lặp lại cao.* Chính vì thế, ngoài hai nhiệm vụ trên một nguồn sáng muốn dùng được làm nguồn kích thích phổ phát xạ nó còn cần phải thỏa mãn một số yêu cầu nhất định sau đây:

1) Trước hết nguồn sáng phải đảm bảo cho phép phân tích có độ nhạy cao và cường độ của vạch phổ phải nhạy với sự biến thiên nồng độ của nguyên tố phân tích; nhưng lại không nhạy với sự dao động của điều kiện làm việc.

2) Nguồn năng lượng phải ổn định và bền vững theo thời gian, để đảm bảo cho phương pháp phân tích có độ lặp lại và độ ổn định cao. Nghĩa là các thông số của nguồn sáng đã chọn nhất thiết phải duy trì và lập lại được.

3) Nguồn năng lượng phải không đưa thêm phổ phụ vào làm lẫn với phổ của mẫu nghiên cứu. Nếu không sẽ làm khó khăn thêm công việc đánh giá định tính và định lượng và có khi làm sai lạc cả kết quả phân tích.

4) Nguồn kích thích phải có sơ đồ cấu tạo không quá phức tạp; nhưng lại có khả năng thay đổi được nhiều thông số, để có thể chọn được những điều kiện phù hợp theo từng đối tượng phân tích hay từng nguyên tố.

5) Yêu cầu cuối cùng là nguồn năng lượng kích thích phải làm tiêu hao ít mẫu phân tích và trong một số trường hợp phải không làm hư hại mẫu phân tích, như trong

kiểm tra thành phẩm.

Trên đây là những yêu cầu chung, nếu nguồn sáng thỏa mãn được đầy đủ các yêu cầu đó là một điều rất lí tưởng. Song trong thực tế không có được điều kiện lí tưởng như thế. Vì vậy, mỗi người làm phân tích quang phổ phát xạ cần phải hiểu biết tường tận và tùy theo từng trường hợp cụ thể mà xem yêu cầu nào cần được chú ý nghiêm ngặt trước hết và yêu cầu nào có thể chnm chước được.

2.2 Các loại nguồn kích thích phổ phát xạ

Do những yêu cầu đã nêu ở trên, nên chỉ có một vài loại nguồn năng lượng được dùng làm nguồn kích thích cho phương pháp phân tích quang phổ phát xạ. Đó là: Ngọn lửa đèn khí; Hồ quang điện dòng xoay chiều và một chiều; Tia lửa điện; Tia lược; Plasma cao tần cảm ứng (ICP); tia X.

Trong các loại nguồn năng lượng này, ngọn lửa đèn khí, hồ quang và tia lửa điện đã được dùng từ lâu, nhưng có độ nhạy không cao (nguồn sáng cổ điển). Tia lược và ICP là những nguồn năng lượng cho độ nhạy cao. Nhưng tia lược ít được dùng. Vì để có được tia lược phù hợp cho mục đích phân tích phải có những trang bị phức tạp, tốn kém. Riêng ICP là nguồn năng lượng hiện đang được ứng dụng phổ biến và có nhiều ưu việt. Nó là nguồn sáng mới được phát triển trong vòng hơn chục năm lại đây. Lại không đắt như nguồn lược. Về độ nhạy của các nguồn năng lượng này chúng ta có thể xem trong hình 1.4 và bảng phụ lục A.

2.2.1 Ngọn lửa đèn khí

2.2.1.1 Cấu tạo và đặc điểm ngọn lửa đèn khí

Ngọn lửa đèn khí là nguồn năng lượng đầu tiên được dùng trong phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử, ngay từ khi phương pháp này ra đời. Bunsen và Kirschoff là những người đầu tiên dùng nguồn sáng này để phân tích các kim loại kiềm và kiềm thổ. Nhưng do sự đơn giản, ổn định, độ nhạy tương đối và rẻ tiền, nên ngày nay nó vẫn được sử dụng phổ biến.

1. Đặc điểm. Ngọn lửa đèn khí có nhiệt độ không cao (1700 – 3200^{0C}), có cấu tạo đơn giản, nhưng ổn định và dễ lặp lại được các điều kiện làm việc. Do có nhiệt độ thấp, nên ngọn lửa đèn khí chỉ kích thích được các kim loại kiềm và kiềm thổ. Và ứng với loại nguồn sáng này người ta có một phương pháp phân tích riêng. *Đó là phương pháp phân tích quang phổ ngọn lửa (Flame Spectrophotometry).* Song về bản chất nó vẫn là phổ phát xạ của nguyên tử trong ngọn lửa. Các chất khí đốt để tạo ra ngọn lửa của đèn khí thường là một hỗn hợp của hai khí (1 khí oxy hóa và 1 khí nhiên liệu) được trộn với nhau theo một tỉ lệ nhất định. *Bản chất và thành phần của hỗn hợp khí quyết định nhiệt độ của ngọn lửa và hình dáng cấu tạo của ngọn lửa.* Dưới đây là một vài hỗn hợp khí đã được sử dụng để tạo ra ngọn lửa trong phép đo phổ phát xạ:

Bảng 2.1

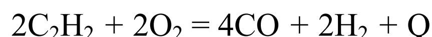
Nhiệt độ của một số loại đèn khí

STT	Loại hỗn hợp khí đốt	Nhiệt độ (^oC)
1	Axetylen và oxy	2400-3100
2	Butan và oxy	2000-2550
3	Khí đốt và oxy	2200-2500
4	Hydro và oxy	2100-2300
5	Axetylen và không khí	2000-2450

2. Cấu tạo. Về hình dáng cấu tạo và sự phân bố nhiệt của ngọn lửa, đèn khí gồm ở ba phần như sau (hình 2.3 và 2.4):

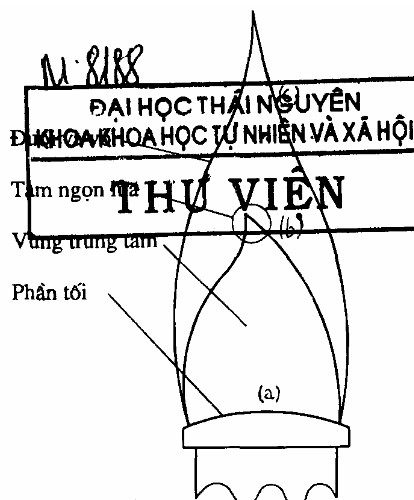
♦Phần một (a). Phần trong cùng sát miệng đèn là phần tối (a). Trong phần này chất đốt được trộn và nung nóng để chuẩn bị đốt cháy ở phần hai (b). Nhiệt độ trong phần này thấp (dưới 700-1200^{0C}).

♦ Phần hai (b) là lõi của ngọn lửa. Trong phần này xảy ra các phản ứng đốt cháy chất khí. Nó không mầu hay có mầu xanh nhạt và nhiệt độ là cao nhất. Chính đỉnh b là chỗ có nhiệt độ cao nhất của ngọn lửa. Nếu đốt bằng hỗn hợp khí axêtylen và oxy hay không khí nén thì nhiệt độ của ngọn lửa được cung cấp nhờ phản ứng:



$$2C_2H_2 + 2O_2 = 4CO + 2H_2 + Q$$

♦ Phần thứ ba (c) là vỏ của ngọn lửa. Trong phần này thường xảy ra các phản ứng thứ cấp, có mầu vàng và nhiệt độ thấp. Nó tạo thành đuôi và vỏ của ngọn lửa.



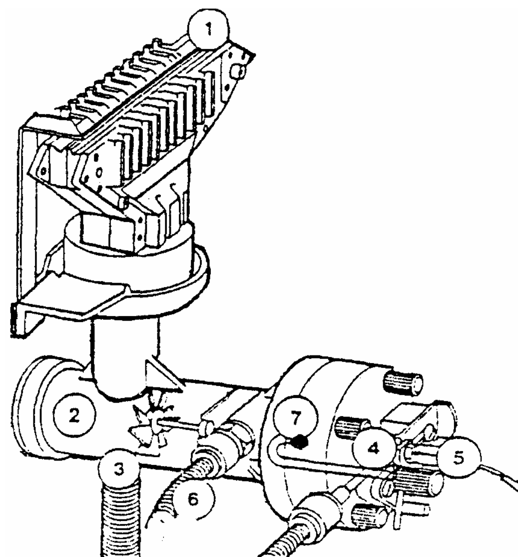
Hình 2.3

Cấu tạo của ngọn lửa đèn khí

Do sự phân bố nhiệt độ của ngọn lửa như vậy, nên khí phân tích phải đưa mẫu vào vùng tnm có nhiệt độ cao nhất. Đó là vùng b của ngọn lửa và trong vùng này các quá trình sẽ ổn định, và hiệu suất kích thích phổ sẽ cao nhất.

2.2.1.2 Đèn nguyên tử hoá mẫu (burner head)

Là bộ phận để đốt cháy hỗn hợp khí tạo ra ngọn lửa. Tuy có nhiều kiểu đèn khác nhau, nhưng đều có nguyên tắc cấu tạo giống nhau (hình 2.4 và 2.5). Đó là hệ thống nguyên tử hóa mẫu. Song bất kì một loại đèn nào muốn dùng được cho phép phân tích quang phổ, ngoài những yêu cầu đã nêu (mục 1) nó còn phải đảm bảo trộn đều hỗn hợp khí trước khi đốt và ngọn lửa phải cháy ở ngoài miệng đèn.



Hình 2.4.

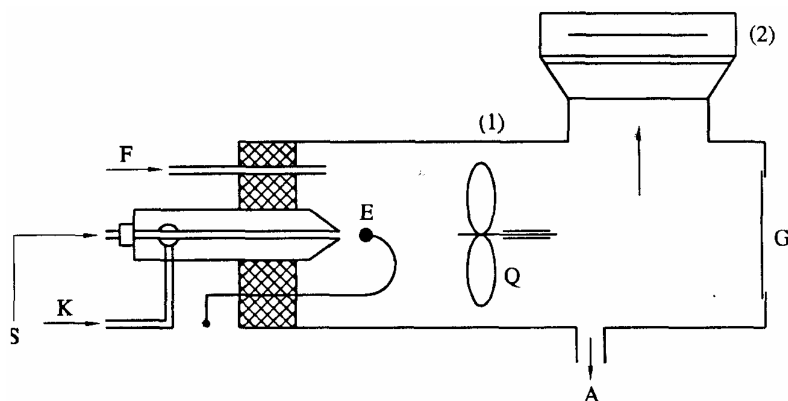
Đèn và hệ thống NTH mẫu của hãng Philips

(1) Đèn nguyên tử hóa mẫu; (2) Màng bảo hiểm; (3) Đường thải phần mẫu thừa; (4) Đường dẫn chất oxy hóa; (S) Đường dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa; (6) Đường dẫn chất cháy C_2H_2; (7) Viên bi tạo bụi aerôsol.

Hệ nguyên tử hóa mẫu bao gồm:

+ Buồng hút mẫu và tạo thể sợi khí (1)

+ Đèn nguyên tử hóa mẫu (2)



Hình 2.5

Hệ thống nêbiulai theo kĩ thuật pneumatic

K: Khí mang (oxy hóa); S: Đường dẫn mẫu; F: Khí cháy; Q: Cánh quạt quay đều; G: Màng bảo hiểm; A: Đường dẫn thể aetosol lên đèn nguyên tử hóa.

2.2.1.3 Quá trình kích thích phổ trong ngọn lửa

Trong phân tích quang phổ phát xạ, nếu dùng ngọn lửa làm nguồn kích thích thì mẫu phân tích phải chuẩn bị ở dạng dung dịch. Sau đó nhờ một hệ thống phun

(Nebulizer system) để đưa dung dịch này vào ngọn lửa dưới dạng thể sương mù (thể sợi khí - aerôsol) cùng với hỗn hợp khí đốt. Khi vào ngọn lửa, dưới tác dụng của nhiệt độ, trước hết dung môi bay hơi, để lại các hạt bột mẫu mịn của các chất phân tích, rồi nó được đốt nóng và chuyển thành hơi của nguyên tử và phân tử. Trong ngọn lửa các phần tử hơi này chuyển động, va chạm vào nhau, trao đổi năng lượng cho nhau,... Kết quả của các quá trình đó làm các phần tử bị phân li thành nguyên tử, bị Ion hóa và bị kích thích. Như vậy trong ngọn lửa tồn tại cả nguyên tử tự do, phân tử, Ion, nhóm phân tử và các điện tử. Trong tập hợp đó *chủ yếu chỉ các nguyên tử tự do* bị kích thích và phát xạ. Vì thế phổ phát xạ ngọn lửa là phổ của nguyên tử trung hòa. Nguyên nhân gây ra sự kích thích phổ ở đây là sự va chạm của các nguyên tử với các điện tử có động năng lớn trong ngọn lửa. Vì thế nhiệt độ ngọn lửa càng cao thì các điện tử đó có động năng càng lớn. Vì thế nó là sự kích thích nhiệt. Do đó cơ chế của quá trình kích thích trong ngọn lửa là:

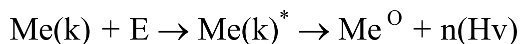
1. Trước hết là dung môi bay hơi, để lại các hạt mẫu ở dạng bột. Tiếp theo là bột mẫu bị nung nóng, nóng chảy. Sau đó là các quá trình nhiệt hóa của chất mẫu xảy ra theo tính chất của nó, và gồm có.

2. Hai quá trình chính:

♦ **Nếu $E_h < E_{nt}$** thì mẫu sẽ hóa hơi, nguyên tử hóa tạo ra các nguyên tử tự do, chúng bị kích thích và phát xạ → có *phổ phát xạ* (AES).



$$Me_n\,X_m(r).Th. \rightarrow Me_n\,X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + n(Hv)$$

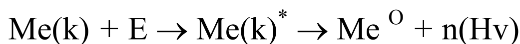
Năng lượng K Chùm tia phát xạ

Cơ chế này (cơ chế 1) cho độ nhạy và độ ổn định cao của sự phát xạ. Các hợp chất muối halogen (trừ F), axetat, một số nitrat, sunphat... của kim loại thường theo cơ chế này.

♦ **Nếu $E_h > E_{nt}$** thì mẫu sẽ bị nguyên tử hóa trước, sau đó hóa hơi thành nguyên tử, rồi bị kích thích phổ → sinh ra phổ phát xạ (AES).



$$Me_nX_m(r) \rightarrow M_n(r) + X_m(r) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + n(Hv)$$

Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Cơ chế này (cơ chế 2) cho độ nhạy và độ ổn định kém so với cơ chế 1 của sự phát xạ.

Các hợp chất muối $SIO^{2-}{}_3$, $PO^{3-}{}_4$, F^-, một số nitrat, sunphat,.. của kim loại thường theo cơ chế này.

Do đặc điểm của 2 cơ chế chính đó, nên trong phân tích người ta thường tạo điều

kiện để sự kích thích phổ xảy ra theo cơ chế 1 có lợi. Điều đó giải thích tại sao người ta hay dùng các muối halogen, và axetat của kim loại kiềm làm nền, hay chất phụ gia cho mẫu phân tích.

3. Quá trình phụ

Trong ngọn lửa thường có các quá trình phụ kèm theo hai quá trình chính, các quá trình này tùy điều kiện của ngọn lửa mà xuất hiện trong mức độ khác nhau, và nó đều không có lợi, nên cần được loại trừ trong phân tích. Các quá trình đó là:

- Tạo ra các hợp chất bền nhiệt, chủ yếu là các monoxit (dạng Me^{O}).

- Sự Ion hóa tạo ra các Ion, chủ yếu là sự Ion hóa bậc 1.

- Sự hấp thụ bức xạ của nguyên tử (quá trình tự đảo).

- Sự phát xạ phổ nền liên tục của hạt rắn và electron bị nung nóng.

Nói chung, các quá trình này đều không có lợi. Người ta phải tìm biện pháp loại trừ. Ví dụ:

+ Để hạn chế sự hình thành hợp chất bền nhiệt kiểu Me^{O}, người ta thêm vào mẫu muối Clorua của kim loại kiềm (như KCI, CsCL) làm nền, kích thích phổ theo cơ chế 1, hoặc kích thích phổ trong môi trường khí trơ argon.

+ Hay để loại trừ sự Ion hóa của nguyên tố phân tích, người ta thêm vào mẫu chất phụ gia là muối halogen kim loại kiềm có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích. Như thế nguyên tố phân tích sẽ không bị Ion hóa nữa.

So với các loại nguồn kích thích khác, ngọn lửa là nguồn kích thích đơn giản, độ nhạy trung bình (0,1 - 10μg) và tương đối ổn định. Nhưng cường độ của vạch phổ cũng bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố nhất định, như:

+ Trước hết là dạng liên kết của các nguyên tố trong chất mẫu.

+ Thứ hai là ảnh hưởng của các gốc axit. Nói chung, các axit dễ bay hơi thì ảnh hưởng này là nhỏ.

+ Thứ ba là chất nền hay thành phần của dung dịch mẫu, vì vậy dung dịch phân tích và dung dịch mẫu chuẩn đều phải có cùng thành phần vật lí và hóa học, nhất là chất nên phải cùng loại.

+ Ảnh hưởng thứ tư là các phản ứng hóa học xảy ra trong ngọn lửa. Đặc biệt là ảnh hưởng của các phản ứng tạo ra các hợp chất bền nhiệt. Các hợp chất này thường làm giảm cường độ của vạch phổ, nghĩa là làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích. Đó là khái quát chung, tất nhiên các yếu tố trên không phải bao giờ cũng xuất hiện đồng thời và tác dụng như nhau trong mọi trường hợp, mà tùy từng trường hợp yếu tố nào là nổi bật và cần được chú ý. Song một điều cần nhớ là nhiệt độ ngọn lửa là yếu tố quan trọng nhất, nó quyết định các quá trình xảy ra trong khi kích thích phổ.

2.2.2 Hồ quang điện

2.2.2.1 Đặc điểm và tính chất

1. Hồ quang là nguồn kích thích có năng lượng trung bình và cũng là nguồn kích thích vạn năng. Nó có khả năng kích thích được cả mẫu dẫn điện và không dẫn điện. Tùy thuộc vào các thông số (A, C, R) của máy phát hồ quang và loại điện cực ta chọn mà hồ quang có nhiệt độ từ 3500 – 6000^{0C}. Với nhiệt độ này nhiều nguyên tố từ các nguyên liệu mẫu khác nhau có thể được hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ phát xạ. Nhiệt độ của hồ quang phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của nguyên liệu làm điện cực. Vì thế trong một điều kiện như nhau, hồ quang điện cực than (graphite) có nhiệt độ cao nhất (bảng 2.2). Cường độ dòng điện trong mạch hồ quang là yếu tố quyết định nhiệt độ của hồ quang.

2. Hồ quang là nguồn kích thích cho độ nhạy tương đối cao, vì trong hồ quang mẫu phân tích được hóa hơi tương đối dễ dàng hơn trong các loại nguồn năng lượng khác, đặc biệt là hồ quang dòng một chiều. Nhưng cũng do tính chất này mà phép phân tích dùng hồ quang có độ ổn định và độ lặp lại kém ngọn lửa và tia điện. Ở đây hồ quang dòng xoay chiều cho kết quả ổn định hơn hồ quang dòng một chiều, vì thế hồ quang dòng xoay chiều được sử dụng nhiều hơn.

Bảng 2.2

Thế Ion hóa và nhiệt độ hồ quang của một số kim loại

Nguyên tố làm điện cực	Thế Ion hóa của nguyên tố (eV)	Dòng điện hồ quang (A)	Nhiệt độ của hồ quang (^oC)
C	11,30	10	6000
Zn	9,40	10	5200
Fe	7,80	10	4800
Cr	6,90	10	4400
Al	5,67	10	4000

3. Hồ quang là nguồn kích thích có sơ đồ mạch tương đối đơn giản, nhưng lại có nhiều thông số có thể điều chỉnh được để chọn được một nhiệt độ tương đối phù hợp cho phép phân tích mỗi chất.

4. Hồ quang là sự phóng điện giữa hai điện cực có thế thấp (dưới 260V) và dòng cao (từ 8 - 20A). Thế và dòng của mạch hồ quang có liên hệ với nhau theo công thức:

$$U = A + \frac{B}{I_m} \text{ và } I_m = \frac{U}{R_1 + R_2}$$

Trong đó A và B là các hằng số, R_1 là điện trở plasma hồ quang. Công thức này giải thích tại sao hồ quang kém bền vững. Vì thế phải đưa vào mạch hồ quang một

biến trở phụ R_2 thật lớn ($R_2 >> R_1$) để hạn chế sự thay đổi cường độ dòng điện trong mạch và giữ cho hồ quang ổn định.

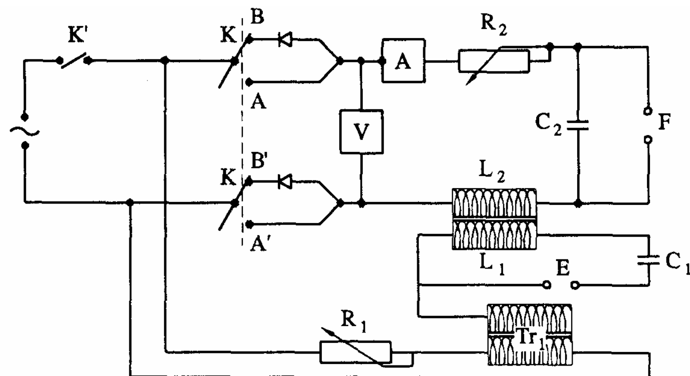
2.2.2.2 Cấu tạo và hoạt động của hồ quang

Tuy có nhiều loại máy phát hồ quang khác nhau, nhưng về nguyên tắc cấu tạo, tất cả các máy phát hồ quang đều gồm hai phần chính.

- *Phần 1 là mạch phát hồ quang* (mạch chính), nó có nhiệm vụ cung cấp năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu và kích thích đám hơi đó đi đến phát xạ. Nếu hồ quang một chiều thì đó là mạch của dòng điện một chiều (hình 2.6). Nếu là hồ quang xoay chiều, thì đó là dòng điện xoay chiều.

- *Phần 2 là mạch chỉ huy* (mạch điều khiển), có nhiệm vụ chỉ huy phần mạch chính hoạt động theo những thông số đã được chọn cho một mục đích phân tích nhất định. Theo sơ đồ ở hình 2.6, nếu công tắc K được đóng ở vị trí AA, ta có hồ quang dòng xoay chiều. Còn khi ở vị trí BB' ta có hồ quang dòng một chiều. Sự hoạt động của hồ quang diễn ra như sơ (sơ đồ hình 2.6):

Khi đóng công tác K', nghĩa là đưa điện vào máy, qua hệ thống biến trở R_i ta chọn được thế làm việc phù hợp đưa vào biến thế Tr_1 để tăng thế. Khi đó thế ở hai đầu cuộn thứ cấp của biến thế này đạt đến hàng ngàn vôn (2000-7000V). Hai đầu cuộn này được nối với cuộn cảm L_l, tụ điện C_1 và khoảng nổ phụ E. Lúc đó tụ C_1 được tích điện và khi đạt đến thế V_f đã chọn thì có một tia điện được đánh qua khoảng E, như thế lập tức trên mạch dao động L_1c_1 xuất hiện một dao động cao tần. Do mạch dao động L_2C_2 cùng ghép với mạch dao động L_lC_1, nên trên mạch L_2C_2 cũng xuất hiện một dao động cao tần cảm ứng như thế. Nhưng số vòng của L_2 là lớn hơn nhiều L_1, nên thế trên hai cột của tụ C_2 cũng sẽ lớn hơn C_1. Thế này lại xuất hiện tức khắc khi có tia điện đánh ở E và điều khiển sự phóng điện qua khoảng F của hai điện cực hồ quang. Như thế một chu kì phóng điện thứ nhất được thực hiện và kết thúc, rồi lại tiếp diễn đến chu kì phóng điện thứ hai, thứ ba,... và cứ thế diễn ra cho đến khi nào ta ngắt công tắc K', tức là ngừng sự phóng điện của hồ quang.



Hình 2.6

Sơ đồ nguyên tắc cấu tạo của máy phát hồ quang

Khi hồ quang làm việc, điện cực F sẽ được đốt nóng đỏ và dưới tác dụng của điện trường các điện tử bật ra khỏi bề mặt điện cực nm, chúng được gia tốc và chuyển động về cực dương. Những điện tử này có động năng rất lớn, và khi chuyển động trong plasma giữa hai điện cực, các điện tử va chạm vào các phần tử khác (nguyên tử, Ion, phân tử...) trong plasma F, nó truyền năng lượng cho những phần tử đó. Khi đó trong plasma có phần tử bị Ion hóa, bị phân li và bị kích thích. Kết quả lại có thêm điện tử tự do nữa cùng với một số nguyên tử, Ion, phân tử bị kích thích. Như vậy chính các phần tử mang điện tích dương và nm duy trì dòng điện qua cột khí của plasma. Giữa hai điện cực F các phần tử đã bị kích thích sẽ sinh ra phổ phát xạ của nó. Trong hồ quang một chiều điện tử luôn luôn đập vào điện cực dương, nên điện cực dương nóng đỏ hơn điện cực nm. Còn ngược lại, trong hồ quang dòng xoay chiều, hai điện cực lại được đốt nóng đỏ như nhau.

Hồ quang dòng một chiều thường xuất hiện sự sụt thế ở hai đầu của điện cực. Hiệu ứng này xuất hiện rất rõ ràng trong thời gian đầu của sự phóng điện và ở hồ quang có dòng thấp (dưới 5A). Nhưng sau đó được năng lượng của nguồn kích thích bù vào thì sự sụt thế đó sẽ giảm đi. Nguyên nhân của sự sụt thế này là do sự xuất hiện lớp điện kép ở hai đầu của điện cực và lớp điện kép này có từ trường ngược với từ trường chính của hồ quang. Với hồ quang xoay chiều, do dòng điện luôn luôn đổi chiều, nên sự sụt thế đó xuất hiện không rõ ràng và rất ít có tác dụng. Đó chính là lí do giải thích tại sao sự kích thích phổ phát xạ bằng hồ quang dòng điện xoay chiều luôn luôn ổn định hơn sự kích phổ trong hồ quang dòng điện một chiều.

2.2.2.3 Nhiệt độ của plasma hồ quang

1. Yếu tố thứ nhất, yếu tố chính quyết định nhiệt độ của hồ quang *là cường độ dòng điện trong mạch hồ quang chính.* Trong một khoảng nhất định của nhiệt độ, khi tăng cường độ của dòng điện thì nhiệt độ của hồ quang cũng tăng theo. Nghĩa là ta có:

$$T = k.\ I \quad (2.2)$$

Trong đó k là hệ số tỉ lệ, T là nhiệt độ của hồ quang (^{O}C). Nhưng đến một giá trị nhất định của cường độ dòng điện I^0, thì nhiệt độ hồ quang tăng rất chậm theo sự tăng nhiệt độ (hình 2.7). Giá trị I^0 được gọi là dòng điện giới hạn của hồ quang. Nhưng cường độ dòng điện trong mạch hồ quang thay đổi tương đối mạnh. Vì cột khí của plasma luôn thay đổi cả về độ dài và bề rộng, do điểm phóng điện trên bề mặt điện cực luôn luôn di động. Đó là nhược điểm của hồ quang. Do đó người ta phải dùng điện cực đôi có hình nón cụt.

Vì vậy, muốn cho cường độ dòng điện I trong mạch hồ quang ổn định (ít thay đổi) người ta phải mắc trong mạch hồ quang hệ điện trở R_2 thật lớn, để sự thay đổi của R_1 do cột khí gây ra ít bị ảnh hưởng đến I. Vì thế trong các máy phát hồ quang người ta thường làm một hệ điện trở nội R_2 rất lớn và cường độ dòng điện được tính theo công thức:

$$I = \frac{UR1}{} + R_2 \qquad (2.3)$$

trong đó:

R_1: Điện trở cột khí của plasma giữa hai điện cực.

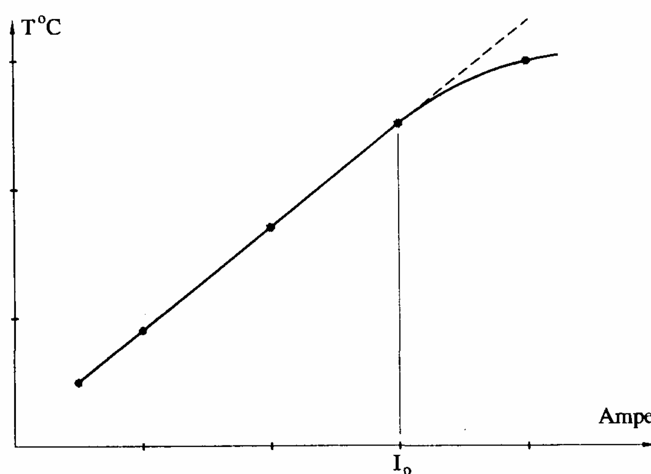
R_2: Điện trở nội của máy phát hồ quang.

U: Thế của nguồn điện của máy phát đặt lên hai đầu điện cực F.

2. Yếu tố thứ hai quyết định nhiệt độ của hồ quang là *bản chất của nguyên liệu làm điện cực.* Nói chung, nguyên liệu nào khó bay hơi và cấu tạo từ những nguyên tố hóa học có thế Ion hóa càng cao, thì hồ quang dùng điện cực nguyên tố đó sẽ cho nhiệt độ càng cao. Vì thế hồ quang điện cực than (graphite) sẽ có nhiệt độ cao nhất so với các hồ quang điện nguyên liệu khác trong cùng một điều kiện dòng điện thí nghiệm (bảng 2.2).

3. Yếu tố thứ ba là *thế Ion hóa của các chất có trong mẫu phân tích,* chủ yếu là chất nền và những chất có nồng độ lớn. Nói chung, nguyên tố nào (nhất là chất nền của mẫu) có thế Ion hóa càng nhỏ thì càng làm giảm nhiều nhiệt độ của hồ quang, nghĩa là các kim loại kiềm có tác dụng mạnh nhất, sau đó đến các kim loại kiềm thổ. Chính vì thế thà người ta thường thêm các muối halogen của kim loại kiềm vào mẫu để góp phần điều chỉnh nhiệt độ của plasma của hồ quang cho sự kích thích phổ của các nguyên tố phân tích. Bên cạnh thế Ion hóa, thì nồng độ của các nguyên tố cũng có ảnh hưởng đến nhiệt độ của hồ quang, đặc biệt là các nguyên tố có thế Ion hóa thấp sẽ làm giảm nhiệt độ của hồ quang càng nhiều, khi nồng độ của nó trong plasma càng lớn.

4. Trong plasma của hồ quang thường luôn luôn xảy ra các phản ứng hóa học và vật lí. Đó là quá trình phân li, Ion hóa, tổ hợp phân tử và sự kích thích phổ. Những quá trình này thường là các quá trình nhiệt động học vì đám hơi trong plasma cũng có một nhiệt độ nhất định ứng với những thông số xác định của máy phát hồ quang đã được chọn. Nhiệt độ đó đảm bảo cho plasma có một áp lực điện tử xác định để duy trì sự kích thích phổ.



Hình 2.7

Sự phụ thuộc của nhiệt độ hồ quang vào cường độ dòng điện trong mạch hồ quang

2.2.2.4 Sự kích thích phổ trong plasma hồ quang điện

Trong plasma của hồ quang, sự kích thích phổ phát xạ có thể xảy ra theo các quá trình sau:

1. Nếu là mẫu dung dịch, thì trước hết là dung môi bay hơi, để lại các hạt bột mẫu. Rồi các chất (cả mẫu bột và bã của mẫu dung dịch còn lại), bột mẫu bị nung nóng, nóng chảy. Sau đó là các quá trình nhiệt hóa của chất mẫu xảy ra theo tính chất của nó. Cụ thể là các hạt mẫu sẽ bay hơi hay chuyển khối vào plasma giữa 2 điện cực. Tại đây sẽ xảy ra các quá trình chính và phụ khác nhau, tùy thuộc vào thành phần và bản chất của chất mẫu.

2. Nếu mẫu là dạng bột được nhồi vào trong lỗ điện cực mang thì có các quá trình trong điện cực mang mẫu là:

+ Sự nung nóng và nóng chảy,

+ Sự chuyển động nhiệt khuếch tán và đối lưu của các hạt trong lỗ điện cực,

+ Các phản ứng hóa học phân hủy của các chất mẫu kém bền nhiệt,

+ Sự bay hơi của các phân tử chất mẫu vào plasma,

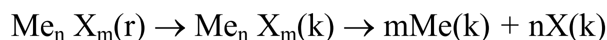
+ Sự vận chuyển của các hạt mẫu chưa hóa hơi vào plasm.

Bản chất và thành phần của mẫu trong lỗ điện cực và nhiệt độ của điện cực là yếu tố quyết định sự diễn biến của các quá trình trên.

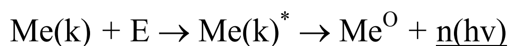
Sau đó là các quá trình trong plasma. Gồm có 2 quá trình chính sinh ra phổ phát xạ nguyên tử (AES) và một số quá trình phụ như sau:

A- Hai quá trình chính:

♦ Nếu $E_h < E_{nt}$ thì mẫu sẽ hóa hơi, nguyên tử hóa tạo ra các nguyên tử tự do, chúng bị kích thích và phát xạ → có *phổ phát xạ (AES)*



$$Me_n\,X_m(r) \rightarrow Me_n\,X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$

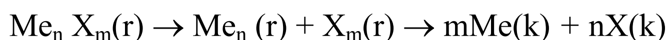


$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + \underline{n(h\nu)}$$

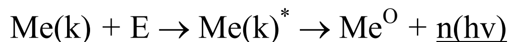
Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Cơ chế 2 này cho độ nhạy và độ ổn định cao của sự phát xạ. Các hợp chất muối halogen (trừ F), axetat, một số nitrat, sunphat,... của kim loại thường theo cơ chế này.

♦ Nếu $E_h > E_{nt}$ thì phân tử của chất mẫu sẽ bị nguyên tử hóa trước, sau đó hóa hơi thành các nguyên tử tự do, rồi mới bị kích thích phổ → sinh ra *phổ phát xạ (AES).*



$$Me_n\,X_m(r) \rightarrow Me_n\,(r) + X_m(r) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + \underline{n(h\nu)}$$

Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Cơ chế 2 này cho độ nhạy và độ ổn định kém so với cơ chế 1 của sự phát xạ. Các

hợp chất muối SiO_3, PO_4, F, một số nitrat, sunphat... kim loại thường theo cơ chế này.

Do đặc điểm của 2 cơ chế chính đó, nên trong phân tích người ta thường tạo diều kiện để sự kích thích phổ xảy ra theo cơ chế 1 có lợi. Điều đó giải thích tại sao người ta hay dùng các muối halogen, và xetat của kim loại kiềm làm nền, hay chất phụ gia cho mẫu phân tích và mẫu chuẩn, để biến đổi nền mẫu gốc sang nền nhân tạo tốt hơn và lại còn loại trừ được các yếu tố ảnh hưởng, đồng thời có khi còn tăng được cả độ nhạy lên hàng chục lần.

B- Các quá trình phụ:

Trong plasma của hồ quang thường có:

- Sự hình thành hợp chất bền nhiệt, chủ yếu là các monoxit (dạng Me^{O}).
- Sự Ion hóa tạo ra các Ion, chủ yếu là sự Ion hóa bậc 1.
- Sự hấp thụ bức xạ của nguyên tử (quá trình tự đảo).
- Sự phát xạ phổ nền liên tục.

Bản chất của chất mẫu, thành phần của mẫu, chất phụ gia trong lỗ điện cực và nhiệt độ của điện cực là yếu tố quyết định diễn biến của các quá trình trên.

Nói chung các quá trình này đều không có lợi, người ta tìm biện pháp loại trừ.

Ví dụ:

+ Để hạn chế sự hình thành hợp chất bền nhiệt kiểu Me^{O}, người ta thêm vào mẫu muối Clorua của kim loại kiềm (như KCI, CsCl,) làm nền, kích thích phổ theo cơ chế 1, hoặc kích thích phổ trong môi trường khí trơ argon.

+ Hay để loại trừ sự Ion hóa của nguyên tố phân tích, người ta thêm vào mẫu chất phụ gia muối halogen kim loại kiềm có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích. Như thế nguyên tố phân tích sẽ không bị Ion hóa nữa.

2.2.2.5 Các loại máy phát hồ quang

Máy phát hồ quang có rất nhiều, được nhiều hãng cung cấp, song xét về cơ chế mạch điện của mạch hồ quang chính, thì có thể chia thành hai loại:

+ Máy phát hồ quang dòng một chiều.

+ Máy phát hồ quang dòng xoay chiều.

Tuy là hai loại, nhưng đều có nguyên tắc cấu tạo như nhau (hình 2.6). Trong mỗi loại hồ quang lại có nhiều chế độ khác nhau. Thông thường có một chế độ liên tục và nhiều chế độ gián đoạn. Chính vì thế mà chúng ta có thể chọn được những giá trị năng lượng khác nhau cho từng mục đích phân tích cụ thể.

2.2.3 Tia lửa điện

2.2.3.1 Đặc điểm và tính chất

1. Tia lửa điện là nguồn kích thích phổ có năng lượng tương đối cao. Tùy theo các thông số của máy phát tia lửa điện (C, L, R, T) đã chọn, ta có thể đạt được nhiệt độ

ở tnm plasma tia lửa điện từ 4000 – 6000^{O}C. Vì thế tia lửa điện được gọi là nguồn kích thích cứng (giầu năng lượng). Nên phổ phát xạ của tia lửa điện chủ yếu là phổ của các Ion bậc 1 của các kim loại.

2. Tia lửa điện là nguồn kích thích tương đối ổn định và có độ lặp lại cao. Nhưng về độ nhạy lại kém hồ quang điện. Do đó thời gian ghi phổ cần phải dài hơn hồ quang.

3. Về bản chất của sự phóng điện, tia điện là sự phóng điện giữa hai điện cực có thế hiệu rất cao (10.000 - 20.000kV) và dòng điện rất thấp (<1A). Nó là sự phóng điện gián đoạn từ 50 - 300 chu kì trong một giây, tùy thuộc vào các thông số của máy phát tia lửa điện đã được chọn. Do đó điện cực không bị đốt nóng đỏ. Do đặc điểm này mà tia lửa điện là nguồn kích thích phù hợp đối với phép phân tích các mẫu thép, hợp kim và dung dịch, nhưng lại không phù hợp cho việc phân tích các mẫu quặng, đất đá và bột vì không hóa hơi tốt các mẫu loại này.

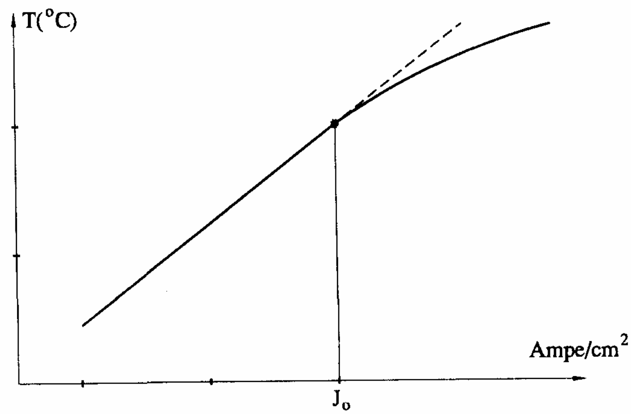
4. Trong tia lửa điện quá trình chuyển vật chất mẫu từ điện cực vào plasma là gián đoạn theo từng chu kỳ phóng điện giữa hai điện cực.

2.2.3.2 Nhiệt độ của plasma tia lửa điện

Yếu tố quyết định nhiệt độ plasma của tia lửa điện không phải là cường độ dòng điện như trong hồ quang mà *là mật độ dòng lúc xảy ra sự phóng tia điện* giữa hai điện cực. Nhưng mật độ dòng điện lại thay đổi theo sự phóng điện. Nó đạt được giá trị lớn nhất tại lúc bắt đầu có tia điện xảy ra giữa hai điện cực và sau đó lại giảm và là nhỏ nhất tại thời điểm nghỉ đánh điện. Quá trình tiếp diễn một cách tuần hoàn theo những thông số của máy phát tia lửa điện đã được chọn. Nói chung, trong một giới hạn nhất định, nhiệt độ plasma của tia lửa điện phụ thuộc vào mật độ dòng điện (hình 2.8), nghĩa là đến một giá trị mật độ dòng j_0 nào đó thì nhiệt độ của tia điện không tăng theo mật độ của mật độ dòng điện nữa. Song mật độ dòng điện lại phụ thuộc vào ba thông số chính của máy phát gia lửa điện V_f, C, L (thế, điện dung, độ tự cảm). Cho nên nhiệt độ của tia lửa điện cũng phụ thuộc vào các thông số đó. Nói chung nó tỉ lệ thuận với V_f và C và tỉ lệ nghịch với độ tự cảm L. Trong ba thông số đó thì V_f là yếu tố quan trong nhất và V_f lại phụ thuộc vào:

- Khoảng cách giữa hai điện cực.
- Trạng thái bề mặt của điện cực chính và phụ.
- Các thông số của mạch điện như V, C, L, I, S.

Vì vậy, muốn đảm bảo cho quá trình phóng điện ổn định, thì phải giữ các điều kiện làm việc thật ổn định. Nhưng cũng không nên chọn các thông số để mật độ dòng đạt giá trị giới hạn j_0 vì ở mật độ dòng điện này sự phóng điện kém bền vững và không ổn định, tức là làm cho nhiệt độ của tia điện dao động nhiều. Một cách gần đúng, trong plasma tia lửa điện ta có tần số phóng điện:



Hình 2.8

Sự phụ thuộc của nhiệt độ tia điện vào mật độ dòng

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{1/LC}$$

Cường độ dòng điện: $I = V_i\sqrt{C/L}$

Và mật độ dòng: $j = \frac{I}{S} hay\ \ a = \frac{V_f\sqrt{C/L}}{S}$

2.2.3.3 Sự kích thích phổ trong plasma cửa tia lửa điện

Trong plasma của tia lửa điện sự kích thích phổ phát xạ xảy ra cũng tương tự như trong hồ quang điện. Nhưng với mẫu bột thì sự hóa hơi diễn ra rất kém và không ổn định. Nhưng do nhiệt độ của plasma cao nên sự hình thành các hợp chất bền nhiệt, ít gặp hơn trong hồ quang. Mặt khác, tia lửa điện dùng chủ yếu để phân tích mẫu thép, hợp kim (mẫu rắn) và mẫu dung dịch. Nên các quá trình xảy ra chủ yếu chỉ trên bề mặt điện cực mang. Cụ thể là:

1. Nếu là mẫu dung dịch, thì trước hết dung môi bay hơi, để lại các hạt bột mẫu.

Rồi các chất (cả mẫu bột và bã của mẫu dung dịch còn lại), bột mẫu bị nung nóng, nóng chảy. Sau đó là các quá trình nhiệt hóa của chất mẫu xảy ra theo tính chất của nó. Cụ thể là các hạt mẫu sẽ bay hơi hay chuyển khối vào plasma giữa 2 điện cực. Tại đó sẽ xảy ra các quá trình chính và phụ khác nhau, tùy thuộc vào thành phần và bản chất của chất mẫu.

2. Nếu mẫu là dạng rắn, mẫu là chính điện cực mang, thì có các quá trình trong điện cực mang mẫu là:

+ Sự nung nóng bề mặt và bị bắn phá,

+ Sự bay hơi của các phần tử chất mẫu vào plasma,

+ Sự vận chuyển của các hạt mẫu chưa hóa hơi vào plasma,

Bản chất của mẫu, thành phần của mẫu, thế phóng điện, và nhiệt độ bề mặt của

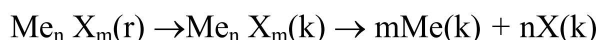
điện cực là các yếu tố quyết định diễn biến của các quá trình trên.

Sau đó là các quá trình trong plasma. Gồm có 2 quá trình chính sinh ra phổ phát xạ nguyên tử (AES) và một số quá trình phụ như sau:

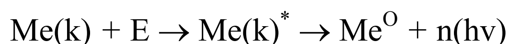
A- Hai quá trình chính

A1- Khi mẫu là dung dịch nhỏ lên điện cực

♦ Nếu $E_h < E_{nt}$ thì mẫu sẽ hóa hơi, nguyên tử hóa tạo ra các nguyên tử tự do, chúng bị kích thích và phát xạ → có *phổ phát xạ (AES).*



$$Me_n\, X_m(r) \rightarrow Me_n\, X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



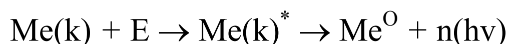
$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + \underline{n(hv)}$$

Năng lượng K.Th.   Chùm tia phát xạ

Cơ chế 1 này cho độ nhạy và độ ổn định cao của sự phát xạ. Các hợp chất muối halogen (trừ F), axetat, một số nitrat, sunphat,.. của kim loại thường theo cơ chế này. Nếu $E_h > E_{nt}$ thì phân tử của chất mẫu sẽ bị nguyên tử hóa trước, sau đó hóa hơi thành các nguyên tử tự do, rồi mới bị kích thích phổ → *sinh ra phổ phát xạ (AES).*



$$Me_n\, X_m(r) \rightarrow Me_n\, (r) + X_m\, (r) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^* \rightarrow Me^O + \underline{n(hv)}$$

Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Cơ chế 2 này cho độ nhạy và độ ổn định kém so với cơ chế 1 của sự phát xạ. Các hợp chất muối SiO_3, PO_4, F, một số nitrat, sunphat,... kim loại thường theo cơ chế này.

Do đặc điểm của 2 cơ chế chính đó, nên trong phân tích người ta thường tạo điều kiện để sự kích thích phổ xảy ra theo cơ chế 1 có lợi. Điều đó giải thích tại sao người ta hay dùng các muối halogen và axetat của kim loại kiềm làm nền, hay chất phụ gia cho mẫu phân tích và mẫu chuẩn, để biến đổi nền mẫu gốc sang nền nhân tạo tốt hơn và lại còn loại trừ được các yếu tố ảnh hưởng đồng thời có khi còn tăng được cả độ nhạy lên hàng chục lần.

A2- Khi mẫu là thanh kim loại làm điện mang

+ Lớp các nguyên tử trên bề mặt điện cực, dưới tác dụng của lực điện trường điện mạnh (vì thế phóng điện rất cao giữa 2 điện cực, 15- 20 kV), nên các nguyên tử bị bật ra khỏi mặt điện cực và bay vào plasma, hoặc là dạng hơi, hay là dạng hạt rắn. Sau đó có các quá trình sau:



- Hóa hơi của hạt rắn: $Men) + E1 \rightarrow Me(k)$



- Nguyên tử bị kích thích: $Me(k) + E2 \rightarrow Me(k)^*$



- Nguyên tử bị Ion hóa: $Me(k) + E3 \rightarrow Me(k)^+$



- Ion bị kích thích: $Me(k)^+ + E4 \rightarrow Me(k)^{+*}$

- Phát xạ của nguyên tử: $Me(k)^{*} \rightarrow Me(k) + n(hv)$

- Phát xạ của Ion: $Me(k)^{+*} \rightarrow Me(k) + n(hv)$

Trong đó: n(hv) là chùm tia phát xạ của nguyên tử hay Ion đã bị kích thích.

Còn E_l, E_2,.. là năng lượng nhiệt do plasma tia điện cung cấp.

B- Các quá trình phụ

Trong plasma gồm có:

Sự hình thành hợp chất bền nhiệt, chủ yếu là các monoixtit (dạng Me^{O}).

- Sự Ion hóa tạo ra các Ion, chủ yếu là sự Ion hóa bậc 1.
- Sự hấp thụ bức xạ của nguyên tử (quá trình tự đảo).
- Sự phát xạ phổ nền liên tục.

Bản chất của chất mẫu, thành phần của mẫu, chất phụ gia trong lỗ điện cực và nhiệt độ của điện cực là yếu tố quyết định sự diễn biến của các quá trình trên.

Song quá trình phụ trong plasma tia điện không mạnh như trong ngọn lửa và trong hồ quang, chỉ có sự Ion hóa là đáng kể. Vì thế các kim loại kiềm phải đo theo các vạch Ion bậc 1.

Nói chung, các quá trình này đều không có lợi. Người ta phải tìm biện pháp loại trừ. Ví dụ với mẫu dung dịch:

+ Để hạn chế sự hình thành hợp chất bền nhiệt kiểu Me^{O}, người ta thêm vào mẫu muối Clorua của kim loại kiềm (như KCI, CsCL,) làm nền, kích thích phổ theo cơ chế 1, hoặc kích thích phổ trong môi trường khí trơ argon.

Vậy, để loại trừ sự Ion hóa của nguyên tố phân tích, người ta thêm vào mẫu chất phụ gia muối halogen kim loại kiềm có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích. Như thế, nguyên tố phân tích sẽ không bị Ion hóa nữa.

2.2.3.4 Các loại máy phát tia điện

Về nguyên tắc cấu tạo, máy phát tia lửa điện cũng có hai loại: máy phát tia lửa điện có chỉ huy và máy phát tia lửa điện không chỉ huy. Song trong mục đích phân tích quang phổ phát xạ, người ta chỉ dùng máy phát tia điện có chỉ huy. Trong loại máy phát này, việc chỉ huy (điều khiển) cũng theo hai nguyên tắc và ứng với hai cách điều khiển này người ta chế tạo hai loại máy phát tia điện khác nhau:

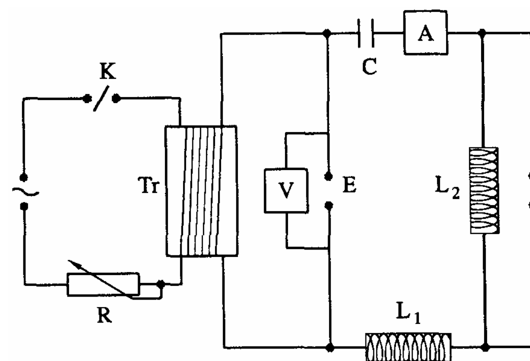
+ Máy phát tia điện dùng hai tia điện, tia điện chính, tia điện phụ (hình 2.9), tương tự như máy hồ quang.

+ Máy phát tia điện dùng ngắt điện đồng bộ (hình 2.10), nghĩa là điều khiển bằng mô tơ đồng bộ.

Máy phát tia điện dùng hai tia diện (hình 2.9)

Trong máy này có một tia điện chính và một tia điện chỉ huy. Theo sơ đồ hình 2.9, khi đóng mạch điện ở K, biến thế Tr được nạp điện và tăng thế lên hàng ngàn vôn (V). Lúc đó hệ tụ điện C được tích điện và thế ở hai cốt của tụ C là thế của khoảng nổ giữa hai quả cầu E. Lúc này trên mạch điện LC không có dòng điện, tụ C được tích điện cho đến khi đạt được thế V_f (thế phóng điện giữa hai quả cầu E) thì tia điện sẽ đánh qua hai quả cầu E, tụ C phóng điện qua E làm cho trên mạch dao động LC xuất hiện tức khắc một dao động cao tần, dao động này không qua được L_2 (hay R_1); do đó bắt buộc phải đánh qua khoảng nổ F (khoảng cách giữa hai điện cực chính). Như vậy, hễ có một dao động và một tia điện đánh ở E, thì cũng có một tia điện phóng qua F, nghĩa là tia điện ở E đã điều khiển tia điện ở F. Sau đó quá trình cứ thế tiếp diễn cho đến khi ta ngắt công tắc K.

Muốn cho quá trình phóng điện được ổn định thì hai quả cầu E phải có kích thước xác định, khoảng cách không đổi và bề mặt phải nhẵn. Có như thế điện thế V_f mới có những giá trị xác định ứng với từng cặp thông số của máy phát tia điện đã được chọn, để đảm bảo cho quá trình phóng điện ở F ổn định Về mặt năng lượng, vì có hai tia điện xảy ra đồng thời, nên năng lượng phải chia đôi ở hai khoảng nổ E và F. Vì thế muốn có năng lượng lớn (nhiệt độ cao) thì thế V_f phải rất lớn.

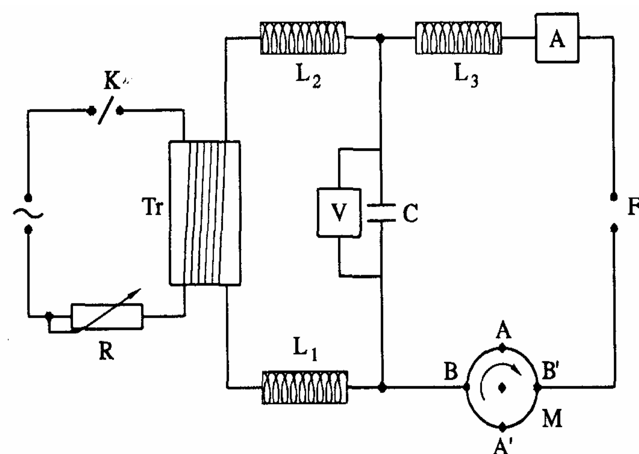


Hình 2.9

Máy phát tia điện dùng hia tia điện

Máy phát dùng ngắt điện đồng bộ (hình 2.10).

Máy phát loại này chế tạo theo sơ đồ của Fressner. Ở đây sự phóng điện được chỉ huy nhờ một mô tơ đồng bộ có gắn bộ ngắt điện mắc ngay trên mạch của máy phát tia điện. Máy phát gồm biến thế Tr để tăng thế, mạch dao động LC, khoảng phóng điện chính F, hai cuộn cảm L_1, L_2 ngăn không cho dao động cao tần trở về biến thế Tr và mô tơ đồng bộ M để đóng và mở mạch điện của quá trình phóng điện giữa 2 điện cực F.



Hình 2.10

Máy phát tia điện dùng ngắt điện đồng bộ

Khi cho điện vào máy, biến thế Tr tăng điện, tụ C được tích điện dần, mô tơ M quay đều có mang theo hai tiếp điểm A và A, cùng quay, khi đến vị trí B và B_1 mạch điện trong máy được đóng, lúc đó thế ở tụ C cũng đạt cực đại, khiến cho tia điện phải phóng qua F, sau đó tia điện lại tắt. Nhưng vì mô tơ M quay đều liên tiếp, nên tia điện cũng đánh đều đặn liên tiếp qua F theo sự quay của môtơ M tuần hoàn đến vị trí B và B_1 lần lượt theo thời gian chu kì đã được chọn, cho đến khi nào ta ngắt công tắc K. Như vậy, chính mô tơ đồng bộ M đã điều khiển sự phóng điện theo các thông số đã được chọn.

2.2.4 Plasma cao tần cảm ứng ICP

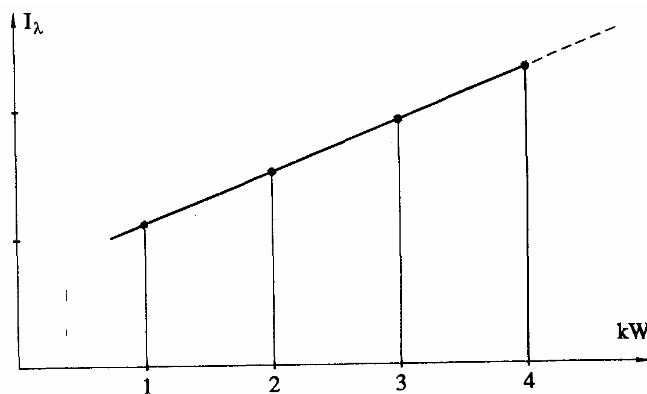
2.2.4.1 Đặc điểm và tính chất

Đây là nguồn năng lượng mới được sử dụng trong phép phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử khoảng 10 năm lại đây; song lại được sử dụng rộng rãi và có hiệu quả cao vì nó có những đặc điểm sau đây:

1. Nguồn năng lượng này có nhiệt độ cao. Thông thường tnm của plasma có thể đạt được nhiệt độ từ 5000 – 10000^{O}C nên hóa hơi và nguyên tử hóa được hết mọi trạng thái của vật liệu mẫu với hiệu suất cao. Với plasma này, mọi nguyên tố kim loại đều bị kích thích để tạo ra phổ phát xạ của nó. Các hợp chất bền nhiệt cũng bị hóa hơi và phân li thành nguyên tử tự do, nhưng trong nguồn năng lượng này phổ phát xạ của Ion là chủ yếu.

2. ICP (Inductivity Coupled Plasma) là nguồn năng lượng kích thích phổ phát xạ đảm bảo cho phép phân tích có độ nhạy rất cao. Nói chung có thể đạt từ n.10^{-4}: n.10^{6}% (0,l - 5) ngưng đối với hầu hết các nguyên tố. Tất nhiên độ nhạy của phép phân tích ở đây phụ thuộc nhiều vào công suất của máy phát cao tần HF tạo ra plasma ICP (hình 2.11).

3. ICP là nguồn kích thích phổ không những có độ nhạy cao, mà còn có độ ổn định cao. Nó hơn hẳn hồ quang và tia điện. Vì thế phép phân tích dùng nguồn năng lượng này cho sai số rất nhỏ; nói chung là nhỏ hơn 10% ở trong vùng nồng độ từ n.10^{-3}- n.10^{-5}%.



Hình 2.11

Sự phụ thuộc của cường độ vạch phổ vào công suất máy phát cao tần ICP

4. Tuy có nhiệt độ cao nhưng sự kích thích phổ phát xạ trong nguồn năng lượng này lại rất êm dịu. Nó tương tự như sự kích thích phổ trong ngọn lửa đèn khí. Chính vì thế mà phương pháp phân tích đạt độ ổn định cao và sai số nhỏ.

5. Với nguồn năng lượng này, người ta có thể định lượng được đồng thời nhiều nguyên tố một lúc, nên tốc độ phân tích rất cao (từ 40 - 120 mẫu/giờ). Mặt khác, khi dùng nguồn năng lượng ICP, vùng tuyến tính của phương pháp định lượng là rất rộng (từ 1 - 10.000 lần).

6. Đặc điểm cuối cùng là rất ít xuất hiện ảnh hưởng của chất nền (matrix effect).

Đó là điểm hơn hẳn các nguồn năng lượng cổ điển đã nêu.

Chính do những đặc điểm và ưu việt của nguồn năng lượng ICP như thế, nên nó đã nhanh chóng được ứng dụng rộng rãi và thay thế cho nguồn năng lượng cổ điển: tia điện và hồ quang. Tất nhiên, trang bị để tạo ra nguồn năng lượng này đắt hơn. Nhưng trong điều kiện ngày nay và do tính chất ưu việt của nó nên các phòng phân tích quang phổ phát xạ đều được trang bị loại nguồn năng lượng này.

2.2.4.2 Cấu tạo của hệ thống 1CP

Về nguyên tắc, hệ thống thiết bị để tạo ra nguồn năng lượng ICP gồm hai phần chính: máy phát cao tần HF và hệ thống tạo thể sợi khí và đèn nguyên tử hóa kích thích phổ của mẫu phân tích.

1. Máy phát cao tần HF

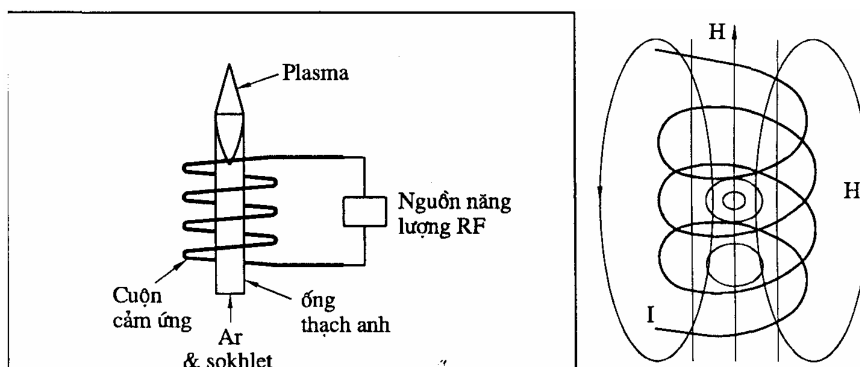
Các máy này làm việc ở tần số rất cao nhưng phổ biến là ở hai tần số 27,12 MHZ và 450 MHZ. Trong đó máy trung tần số 27,12 MHZ được sử dụng nhiều hơn. Đó là tần số sóng mang rađiô. Máy phát cao tần HF có nhiệm vụ phát tần số cao để cung cấp năng lượng cho cuộn cảm cao tần ở đầu miệng đèn nguyên tử hóa mẫu, tạo ra plasma nhiệt độ cao cho sự hóa hơi mẫu, nguyên tử hóa và kích thích phổ (hình 12a).

2. Phần thứ hai của hệ thống ICP là bộ phận nguyên tử hóa mẫu, bao gồm bộ phân tạo soi khí mẫu và đèn nguyên tử hóa mẫu (nebulizer system và khách burner). Bộ phận burner được chế tạo bằng thạch anh chịu nhiệt. Nó gồm ba ống lồng vào nhau, gắn chắc vào nhau ở phần đáy, và mỗi ống đều có đường dẫn khí vào (hình 2.12a). Trong đó, ống trong cùng là một ống mao dẫn để dẫn mẫu vào plasma nhờ khí mang; ống thứ hai là ống để tạo ra khí plasma. Còn ống thứ ba là ống tạo khí làm lạnh cho đèn nguyên tử hóa. Phía ngoài ống thứ ba và ngay ở đầu có cuộn cảm cao tần bằng đồng. Cuộn cảm này được nối với máy phát cao tần HF và luôn được làm lạnh bằng dòng nước chảy qua khi làm việc. Đồng thời chính công suất làm việc của cuộn cảm này sẽ quyết định nhiệt độ của plasma kích thích phổ. Còn hệ thống nebulizer, về nguyên tắc, hoàn toàn tương tự như trong ngọn lửa đèn khí đã nêu ở trên.

Khí dùng trong plasma của ICP là các khí trơ như argon, hêli, nitơ. Trong đó argon là ưu việt nhất. Ở đây người ta có thể dùng khí mang và khí plasma là argon, còn dùng nitơ để làm lạnh. Hoặc có thể dùng chỉ một khí Ar cũng được. Trong đó tổng lượng khí cho cả ba dòng là từ 13 - 18 lít/phút và được phân chia như nhau:

- Khí mang: 0,7 - 1,0 l/phút.
- Khí plasma: 6 - 8 l/phút.
- Khí làm lạnh: 5 - 9 l/phút.

Nhưng ngày nay, người ta cải tiến và dùng loại mini - ICP nên chỉ cần đến 1/3 lượng khí so với loại thông thường đã nêu.



Hình 2.12a

Hệ thống nguồn của ICP-AES

2.2.4.3 Nhiệt độ của plasma ICP

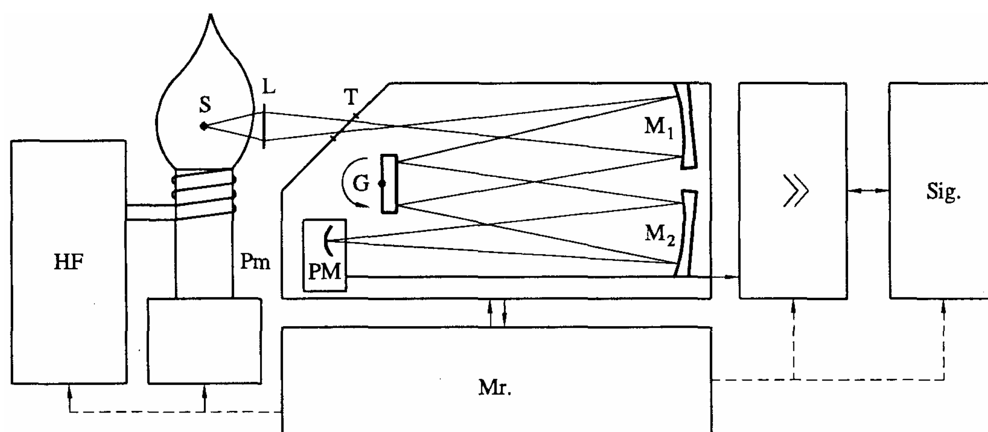
ICP là nguồn năng lượng kích thích phổ có nhiệt độ cao, nhưng lại ổn định hơn so với các loại nguồn kích thích khác, như hồ quang, tia lửa điện. Nhiệt độ của plasma của nguồn này được quyết định bởi dòng điện cảm ứng trong cuộn cảm A ở đầu của đèn nguyên tử hóa, tức là năng lượng cao tần của máy phát HF. Vì vậy, ứng với những thông số nhất định của máy phát HF thì ở plasma này có một nhiệt độ xác định. Trong các thông số của máy phát HF, công suất và tần số cảm ứng là hai thông số quan trọng

nhất. Song mỗi máy phát thường chỉ dùng một tần số cảm ứng nhất định 27,12 MHZ hay 450 MHZ, nên công suất của máy phát đóng vai trò chính. Vì thế cường độ của vạch phổ phụ thuộc vào công suất của máy phát HF (hình 2.11).

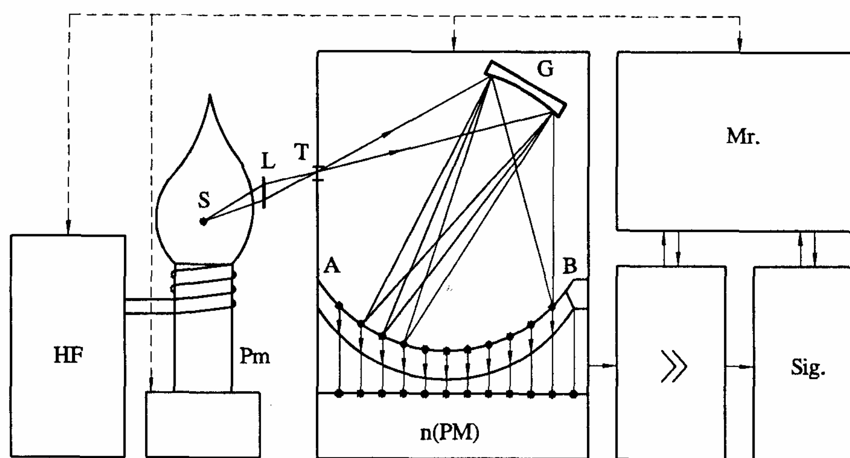
Tất nhiên, bên cạnh đó còn có những yếu tố khác ảnh hưởng đến nhiệt độ của plasma ICP. Trước hết là tính chất của khí plasma, khí mang và tốc độ chảy của chúng vào plasma. Sau đó là thành phần của hỗn hợp mẫu được dẫn vào plasma để kích thích phổ. Nói chung dạng liên kết, thế Ion hóa của các nguyên tố cũng có ảnh hưởng đến nhiệt độ của plasma. Nhưng các yếu tố này không mạnh như trong hồ quang và tia điện. Yếu tố matrix effect cũng có tác dụng, nhưng cũng không lớn như trong ngọn lửa đèn khí và trong hồ quang điện. Các yếu tố trên ảnh hưởng đến nhiệt độ của plasma, tức là ảnh hưởng đến cường độ của vạch phổ. Nhưng khi chọn được công suất lớn phù hợp, thì ảnh hưởng này sẽ rất nhỏ, hay không còn nữa.

2.2.4.4 Sự kích thích phổ phát trong plasma ICP

Khi ta đóng mạch điện của máy phát cao tần HF thì cuộn cảm A ở đầu đèn sẽ xuất hiện tức khắc dòng điện cao tần cảm ứng có năng lượng lớn. Năng lượng này được quyết định bởi các thông số của máy phát HF đã được chọn. Đồng thời tia lửa ở K cũng được bật, hỗn hợp khí và mẫu được đốt cháy, plasma nhiệt độ cao xuất hiện, nghĩa là ngọn lửa hình thành. Trong ngọn lửa nhiệt độ cao này, trước hết dung môi bay hơi (ở phần trong, phần tối của ngọn lửa), để lại chất mẫu ở dạng hạt bột mịn. Rồi các bột mẫu này bị nung nóng, nóng chảy, được hóa hơi, phân li, bị nguyên tử hóa và Ion hóa để tạo ra trong plasma có đủ phân tử, nguyên tử, Ion, điện tử ở trạng thái khí. Trong đó chủ yếu là các nguyên tử, Ion và điện tử. Sau đó các phần tử khí này có trong plasma sẽ bị kích thích và sinh ra phổ phát xạ. Bản chất sự kích thích phổ ở đây là sự kích thích nhiệt, nó giống như sự kích thích phổ phát xạ trong ngọn lửa đèn khí. Nhưng vì plasma có nhiệt độ cao (năng lượng lớn) nên hiệu suất nguyên tử hóa và kích thích phổ cao và phổ của nguồn năng lượng này với các kim loại kiềm và kiềm thổ chủ yếu là phổ của các Ion bậc 1. Cơ chế của quá trình trong plasma ICP có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:



Hệ thống máy ICP-AES một kênh (đơn kênh)



Hệ thống máy ICP-AES nhiều kênh (đa kênh)

Hình 2.12b

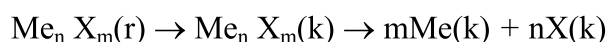
Hai loại máy đo phổ phát xạ ICP (ICP-AES)

HF: Máy phát cao tần; Pm: Hệ thống nguyên tử hóa mẫu; L: Thấu kính; T: Khe sáng; G: Cách tử; PM: Hệ nhân quang điện; >>: Hệ điện tử; Mr: Máy tính; Sig: Bộ chỉ thị kết quả đo; AB: Cung mặt phẳng tiêu; M_1, M_2: các gương chuẩn trực và hội tụ.

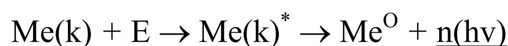
1. Trước hết là dung môi bay hơi, để lại các hạt bột mẫu. Tiếp theo là bột mẫu bị nung nóng, nóng chảy. Sau đó là các quá trình nhiệt hóa của chất mẫu xảy ra theo tính chất của nó.

2. Ba quá trình chính: Các quá trình chính ở đây cũng tương tự như trong ngọn lửa đèn khí. Nhưng có khác ngọn lửa đèn khí là hiệu quả hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ cao hơn nhiều.

- Nếu $E_h < E_{nt}$, thì mẫu sẽ hóa hơi, nguyên tử hóa tạo ra các nguyên tử tự do, chúng bị kích thích và phát xạ → có *phổ phát xạ (AES).*



$$Me_n\,X_m(r) \rightarrow Me_n\,X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^{*} \rightarrow Me^{O} + \underline{n(h\nu)}$$

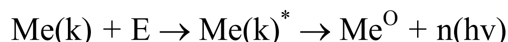
Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Cơ chế 1 này cho độ nhạy và độ ổn định cao của sự phát xạ. Các hợp chất muối halogen (trừ F), axetat, một số nitrat, sunphat,.. của kim loại thường theo cơ chế này.

- Nếu $E_h > E_{nt}$, thì phân tử của chất mẫu sẽ bị nguyên tử hóa trước, sau đó hóa hơi thành các nguyên tử tự do, rồi mới bị kích thích phổ → sinh ra *phổ phát xạ (AES).*



$$Me_n\,X_m(r) \rightarrow Me_n(k) + X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



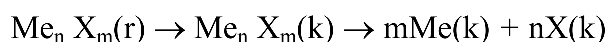
$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^{*} \rightarrow Me^{O} + \underline{n(h\nu)}$$

Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

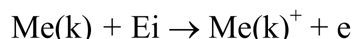
Cơ chế 2 này cho độ nhạy và độ ổn định kém so với cơ chế 1 của sự phát xạ. Các hợp chất muối SiO_3^{-2}, PO_4^{-3}, F, một số nitrat, sunphat... của kim loại thường theo cơ chế này.

- Sự Ion hóa sinh Ion, sau đó các Ion bị kích thích và sinh ra phổ của nó.

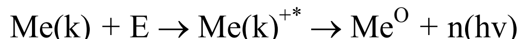
Cụ thể là:



$$Me_n\,X_m(r) \rightarrow Me_n\,X_m(k) \rightarrow mMe(k) + nX(k)$$



$$Me(k) + Ei \rightarrow Me(k)^{+} + e$$



$$Me(k) + E \rightarrow Me(k)^{+*} \rightarrow Me^{O} + \underline{n(h\nu)}$$

Năng lượng K.Th. Chùm tia phát xạ

Vì trong nguồn ICP có nhiệt độ cao, nên các kim loại có thế Ion hóa thấp sẽ diễn ra theo cơ chế này, ví dụ các kim loại kiềm, kiềm thổ.

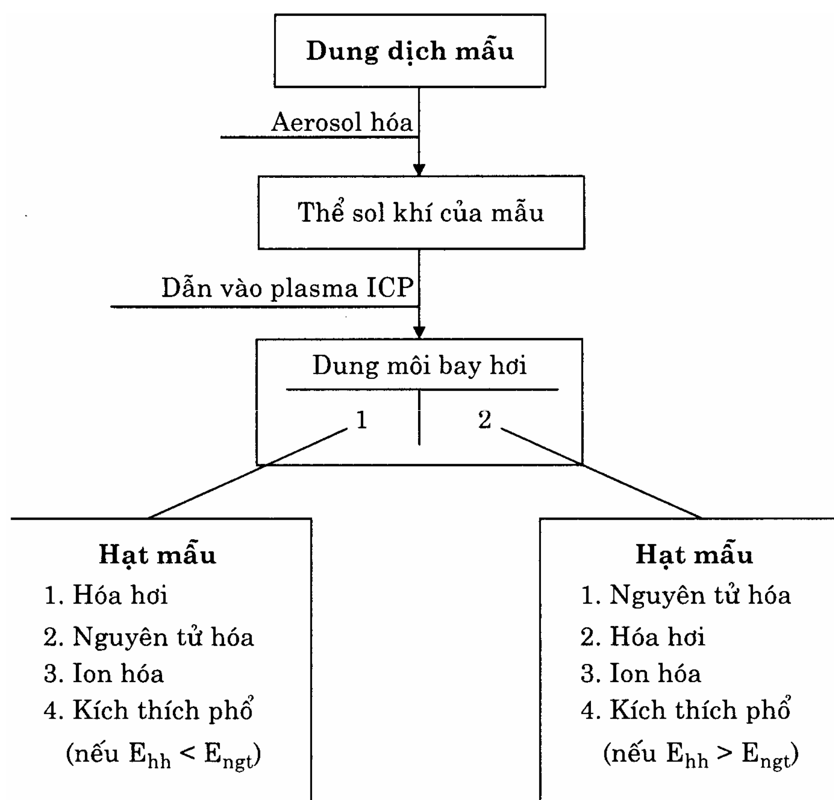
3. Quá trình phụ gồm có:

+ Tạo ra các hợp chất bền nhiệt, chủ yếu là các monoxit (dạng Me^{O}). Nhưng trong plasma của nguồn ICP thì các quá trình này xảy ra không đáng kể. Đó chính là ưu việt của ICP.

+ Sự hấp thụ bức xạ của nguyên tử (quá trình tự đảo).

+ Sự phát xạ nền (nhưng cũng nhỏ).

+ Sự Ion hóa bậc hai của nguyên tố kim loại kiềm và các nguyên tố có thế Ion hóa bậc hai thấp.



Hình 2.13

Sơ đồ quá trình nguyên tử hóa mẫu

2.3 Nguyên tắc và cách chọn nguồn kích thích phổ

Các điều kiện kích thích phổ là những yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến cường độ của vạch phổ và độ nhạy của phương pháp phân tích. Vì thế chọn đúng các điều kiện kích thích phổ là một đảm bảo cho phương pháp phân tích đạt kết quả chính xác, độ tin cậy và độ nhạy cao. Mặt khác, qua việc chọn được điều kiện kích thích phổ phù hợp ta có thể loại trừ được một suyễn tố ảnh hưởng, như matrix effect, nâng cao độ nhạy. Do đó để chọn được những điều kiện, nguồn kích thích phổ phù hợp cho một đối tượng phân tích nào đó chúng ta phải dựa theo một số nguyên tắc cơ bản sau đây:

1. Phải xuất phát từ đối tượng phân tích thuộc dạng mẫu nào (mẫu bột, mẫu rắn, mẫu dung dịch hay hợp kim), cũng như những tính chất cơ lí của từng loại mẫu đó thuộc loại mẫu dễ bay hơi hay khó bay hơi, dẫn điện hay không dẫn điện. Ví dụ khi phân tích mẫu bột (quặng, đất đá,...) thì hồ quang có dòng trên 10A là thuận lợi. Song khi phân tích mẫu hợp kim thì tia điện lại ưu việt. Mẫu dung dịch dùng ICP.

2. Phải dựa theo tính chất và đặc trưng sự kích thích phổ của mỗi nguyên tố cần xác định mà chọn nguồn năng lượng kích thích và các thông số của nguồn kích thích. Ví dụ phân tích kim loại kiềm thì nên dùng ngọn lửa đèn khí hay hồ quang gián đoạn.

Vì thế kích thích phổ phát xạ của các kim loại kiềm là không lớn (3 - 5eV).

Ngược lại, với các nguyên tố V, Zn, W,... hợp chất bền nhiệt, lại phải chọn nguồn kích thích có năng lượng cao, hồ quang điện dòng lớn hay nguồn ICP.

3. Khi chọn nguồn kích thích phải đảm bảo cho phép phân tích có độ nhạy cao, ổn định, để có thể dễ dàng phân tích được các nguyên tố có nồng độ nhỏ.

4. Chọn nguồn kích thích phải đảm bảo cho phép phân tích tiêu tốn ít mẫu và khi cần phải không phá hủy mẫu. Yếu tố này trong một số trường hợp không yêu cầu, bắt buộc như ba yếu tố trên.

2.4 Cường độ vạch phổ phát xạ nguyên tử

2.4.1 Cường độ vạch phổ :

Trong nguồn phát sáng hay trong plasma, nguyên tử (A^o) của một nguyên tố được kích thích từ trạng thái năng lượng thấp E_o, lên trạng thái năng lượng cao. C_m được biểu diễn theo phương trình:

$$A^o + XE = A^* \text{ (a)}$$

Với mẫu phân tích có nồng độ xác định của A^o thì quá trình này lúc đầu tăng nhanh, sau đó chậm dần và tới một thời điểm nhất định thì không tăng nữa. Nghĩa là số nguyên tử A^o bị kích thích là không đổi, ứng với một nhiệt độ xác định của plasma. Đồng thời với quá trình trên là quá trình ngược lại, tức là nguyên tử đã bị kích thích A^* giải phóng năng lượng mà nó đã nhận được dưới dạng các tia phát xạ $n(hv_i)$ để trở về trạng thái năng lượng thấp bền vững ban đầu. Chính quá trình này là quá trình phát xạ của nguyên tử và sinh ra phổ phát xạ của nguyên tử, có thể được biểu diễn theo phương trình:

$$A^* = hv + A^o \text{ (b)}$$

Quá trình này lúc đầu chậm, sau đó tăng dần theo số nguyên tử A^* đã bị kích thích và đến một thời điểm nhất định thì cũng không tăng nữa ứng với một nhiệt độ nhất định của plasma. Nghĩa là sau một thời gian nhất định của sự kích thích phổ, thì hai quá trình trên (a) và (b) sẽ đạt đến trạng thái cân bằng. Đó là hai cân bằng động học thuận nghịch. Cân bằng này chỉ phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ của plasma, nghĩa là số nguyên tử A^* bị kích thích và phát xạ là không đổi, ứng với một nhiệt độ xác định của plasma.

Nếu gọi N_m là số nguyên tử của nguyên tố A^o đã bị kích thích đến trạng thái năng lượng cao cm, thì theo quy luật Bolzmans ta có:

$$N_m = N_a \frac{g_m}{g_0} e(-E_m)/Kt$$

g_o và g_m là trọng lượng thống kê của nguyên tử A ở trạng thái ban đầu, năng lượng E_o và trạng thái kích thích năng lượng cm;

N_a là số nguyên tử của nguyên tố A_o có trong plasma (trạng thái hơi);

E_m là năng lượng kích thích nguyên tố áo từ trạng thái E_o lên trạng thái cm;

T là nhiệt độ của plasma (^oK);

k là hằng số Bolzmans.

Nếu gọi I_a là cường độ của vạch phổ do quá trình kích thích phổ đã nói ở trên sinh ra, thì trong một giới hạn nhất định của nhiệt độ plasma và nồng độ của nguyên tố A_o trong plasma, người ta thấy I_a phụ thuộc vào:

- Số nguyên tử A_o đã bị kích thích lên trạng thái A^*, (N_m).

- Thời gian tồn tại của nguyên tử A^* ở trạng thái kích thích, (t_m).

- Năng lượng kích thích nguyên tử A từ trạng thái cơ bản đến trạng thái kích thích, (E_m).

- Xác suất chuyển mức của nguyên tử A từ trạng thái kích thích năng lượng C_m về trạng thái ban đầu năng lượng E_o, (A_{mo}).

Và mối quan hệ này có thể biểu diễn theo công thức sau:

$$I_a = f.\frac{l}{t_m}.A_{mo}.A_a.\frac{g_m}{g_o}.hv.e^{-(E)/kT}$$

Nhưng đối với một loại nguyên tử và trong một điều kiện thí nghiệm nhất định của plasma (chủ yếu nhiệt độ plasma) thì các yếu tố trụi A_{mo}, g_o, g_m, cm, hv là những hằng số. Cho nên cường độ vạch phổ I_a chỉ còn phụ thuộc vào số nguyên tử bị kích thích N_a mà thôi. Như vậy ta có:

$$I_a = K_1 N_a \qquad (2.6)$$

Với
$$k_a = f.\frac{l}{t_m}.A_{mo}.A_a.\frac{g_m}{g_o}.hv.e^{-(E)/kT}$$

Đó là cường độ vạch phổ của nguyên tử.

Song công thức (2.6) mới chỉ cho ta biết mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ I_a và nồng độ của nguyên tử ở trạng thái hơi trong plasma, mà chưa chỉ cho ta được mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ của nguyên tố trong mẫu phân tích. Muốn thế ta phải xét mối quan hệ giữa nồng độ C trong mẫu và số nguyên tử N_a trong plasma. Nói chung, mối quan hệ này là phức tạp, nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như:

- Khả năng hóa hơi, bản chất của chất mẫu, chất nền;

- Thành phần của mẫu, chất phụ gia thêm vào;

- Trạng thái liên kết, tồn tại của chất mẫu;

- Các điều kiện hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu, kích thích phổ;

- Môi trường kích thích phổ, v.v...

Tuy nhiên người ta thấy từ thực nghiệm, trong một phạm vi nhất định của nồng

độ C thì ta luôn luôn có:

$N_a = k_2.Cb$ (2.7)

Như vậy, cường độ vạch phổ sẽ là:

$I_a = a.C_b$ (2.8)

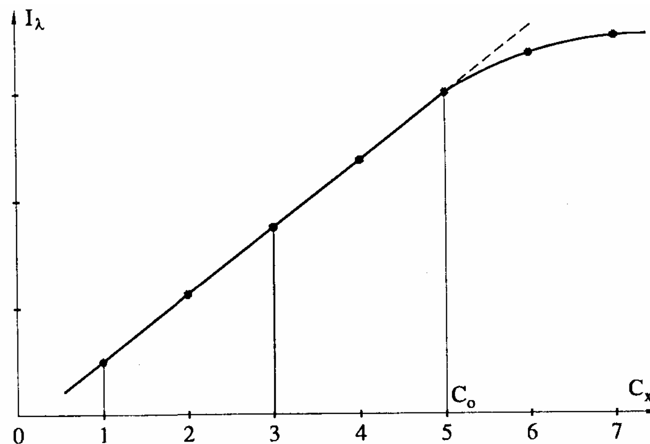
Trong đó: a: $k_1.k_2$ và a được gọi là hằng số thực nghiệm. Nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện thực nghiệm hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ một nguyên tố. Vì thế trong một phép phân tích phải giữ cho các điều kiện thực nghiệm ổn định, để đảm bảo a thực sự là hằng số của phép đo. Còn b là hằng số bản chất, nó phụ thuộc vào bản chất của từng loại nguyên tử, b chỉ nhận những giá trị bằng 1 và nhỏ hơn 1, nhưng lớn hơn 0. Giá trị của b nhỏ hơn 1 khi nồng độ C lớn, còn khi C nhỏ thì b luôn luôn bằng 1. Khi b nhỏ hơn 1 là lúc quá trình tự hấp thụ xảy ra. Quá trình tự hấp thụ xảy ra càng nhiều (mạnh) thì b càng nhỏ xa 1, tức là chính hằng số b là đặc trưng cho quá trình tự đảo của mỗi loại nguyên tử. Do đó, ứng với mỗi nguyên tố và với mỗi một vạch phổ phát xạ và trong những điều kiện nhất định, ta luôn có một giá trị nồng độ C_o, mà:

+ Khi với mọi $C_x < C_o$ thì b luôn luôn bằng 1.

+ Khi với mọi $C_x > C_o$ thì b nhỏ dần xa 1 (hình 2.14).

Trên đây đã đề cập đến cường độ của vạch phổ nguyên tử trung hòa nhưng trong plasma còn có cả các Ion. Chúng cũng bị kích thích và sinh ra phổ phát xạ. Quá trình kích thích và phát xạ cũng giống như ở các nguyên tử và cũng tính toán hoàn toàn tương tự nên chúng ta có cường độ vạch phổ Ion là:

$l_i = Al.\ C_b$ (2.9)



Hình 2.14

Quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ C

Do đó, một cách tổng quát, ta có thể viết cường độ vạch phổ phát xạ:

$I = a.C_b$ (2.10)

Công thức (2.10) là phương trình cơ bản của phương pháp phân tích định lượng theo phổ phát xạ nguyên tử. Phương trình này do Lômakins (Nga) và Saiber (Đức) tìm ra, nên gọi là phương trình Lômakins-saiber.

2.4.2 Cường độ vạch phổ và nhiệt độ plasma

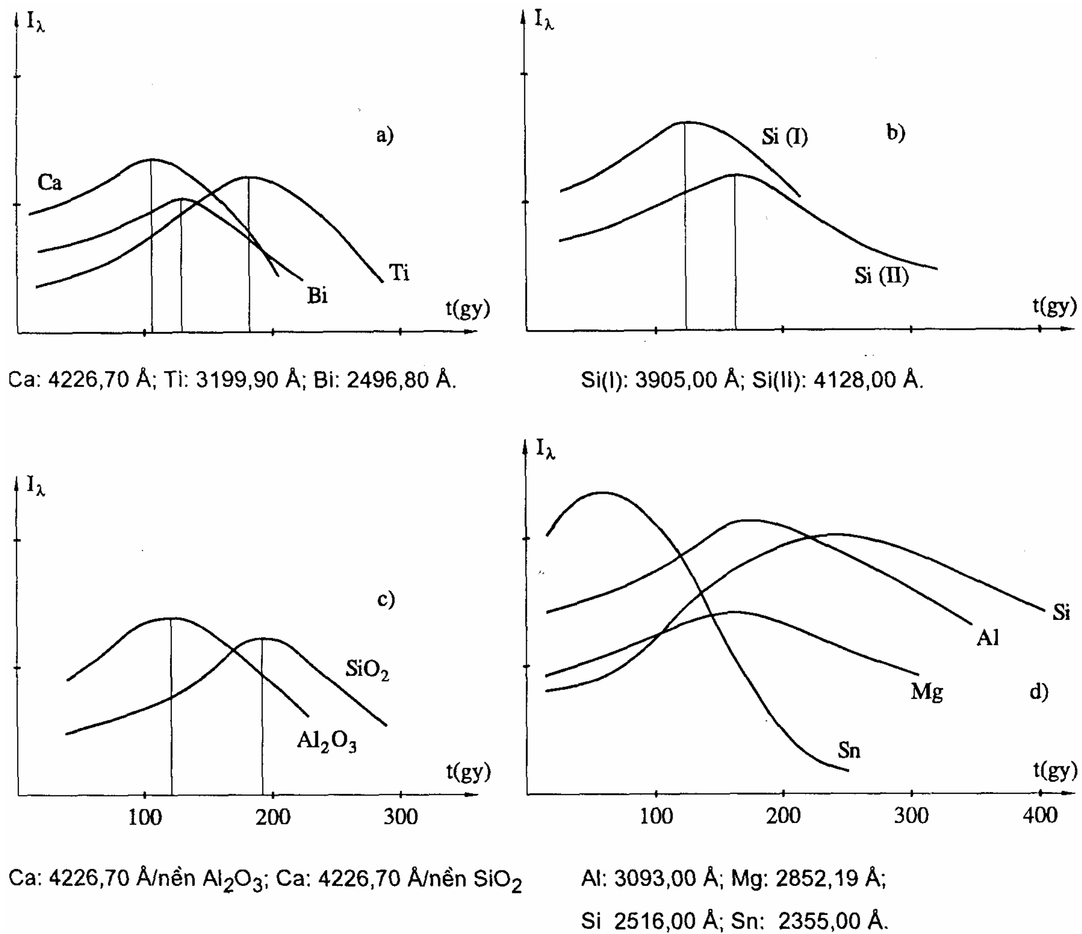
Như trên chúng ta đã biết, cường độ vạch phổ phát xạ của nguyên tử được tính theo biểu thức sau: $I_a = P_a.N(l\text{-}x)e^{-E(m)/kT}$

Và vạch Ion: $I_i = P_i.N.x.e^{-Em/kT}$ (2.12)

Trong đó, với: $P_a = \frac{l}{t_{am}}.A_{am}.\frac{g_m}{g_o}h\nu$

Điều này cho thấy cường độ của vạch phổ phụ thuộc vào nhiệt độ của plasma.

Nhưng, tất nhiên, sự phụ thuộc này đối với vạch nguyên tử và vạch Ion là khác nhau và không đơn điệu, mà theo hàm số mũ ($e^{-Em/kT}$). Chính hai công thức trên dễ dàng cho ta thấy rằng, ở nhiệt độ nào của plasma tạo ra được số nguyên tử N(1 – x) trong công thức tính cường độ vạch nguyên tử và số phần tử (N.x) trong công thức vạch phổ lớn là lớn nhất, thì lúc đó sẽ có được cường độ của vạch phổ lớn nhất. Đó là nhiệt độ tối ưu của sự kích thích phổ.



Ca: 4226,70 Å; Ti: 3199,90 Å; Bi: 2496,80 Å.

Si(I): 3905,00 Å; Si(II): 4128,00 Å.

Ca: 4226,70 Å/nền Al_2O_3; Ca: 4226,70 Å/nền SiO_2

Al: 3093,00 Å; Mg: 2852,19 Å;
Si 2516,00 Å; Sn: 2355,00 Å.

Hình 2.15

Sự phụ thuộc của cường độ vạch phổ vào nhiệt độ trung tâm plasma

Với một vạch phổ của một nguyên tố, thực tế chỉ có một nhiệt độ tạo ra được cường độ I cực đại. Nhiệt độ này được gọi là nhiệt độ tới hạn của vạch phổ đó và được kí hiệu là T_o. Tất nhiên đối với mỗi vạch thì nhiệt độ T_o này khác nhau (hình 2.15a,b,c). Ngay đối với vạch phổ của một nguyên tố, nếu nó tồn tại trong các nền mẫu khác nhau (matric khác nhau) thì nhiệt độ T_o này cũng khác nhau (hình 2.15c). Điều đó có nghĩa là, ngoài bản chất của chất phân tích, nhiệt độ T_o còn phụ thuộc vào cả thành phần và nền của mẫu phân tích.

Tính chất này có ý nghĩa thực tế rất lớn khi xác định lượng nhỏ các nguyên tố trong mẫu phân tích. Vì trong những trường hợp này ta cần phải chọn những điều kiện làm việc và điều kiện kích thích phổ sao cho thu được vạch phổ có cường độ lớn nhất, tức là chọn các điều kiện kích thích phổ để có được nhiệt độ của plasma gần với nhiệt độ T_o của vạch phổ cần đo, hoặc bằng đúng được T_o là lí tưởng. Tất nhiên bằng được là trường hợp rất hiếm, ta chỉ có thể làm cho nhiệt độ của plasma càng gần với nhiệt độ T_o thì càng tốt.

2.5 Hiện tượng tự hấp thụ (tự đảo)

Ở trạng thái hơi trong plasma, hiện tượng một nguyên tử có khả năng hấp thụ tia bức xạ do chính một nguyên tử khác cùng loại của chúng phát ra được gọi là hiện tượng tự hấp thụ (hay tự đảo). Hiện tượng này xảy ra theo định luật Kirschhoff. Nghĩa là một nguyên tử chỉ hấp thụ những tia bức xạ mà chính nó có thể phát ra được trong quá trình phát xạ. Hiện tượng này thường xảy ra mạnh và chủ yếu đối với các vạch cộng hưởng, vạch cuối cùng của phổ phát xạ của một nguyên tố, và ở nồng độ càng lớn, thì hiện tượng này xảy ra càng mạnh. Chính do hiện tượng này, mà đưa đến kết quả làm cho cường độ vạch phổ phát xạ I không phụ thuộc tuyến tính vào C, khi nồng độ C tăng ở giá trị $C_x > C_o$, *Giá trị C_o được gọi là nồng độ giới hạn, để còn có quan hệ giữa I và C là tuyến tính.* Với mỗi vạch phổ, C_o là khác nhau. Vạch càng nhạy thì C_o càng nhỏ. Đồng thời, trong quá trình phát xạ, công suất phát xạ của một vạch phổ được tính theo công thức:

$$W = f.W_o \qquad (2.13)$$

với f là hệ số hoạt động phát xạ của vạch phổ và nó nhận giá trị: $0 < f < 1$.

Khi không có hiện tượng tự đảo, nghĩa là ở nồng độ C_x nhỏ hơn C_o thì $f = 1$, tức là $W = W_o$. Còn mọi trường hợp khác, khi có hiện tượng tự đảo thì luôn luôn có $W < W_o$. Trong đó:

$$V_o = \int_0^V A_m.N_a.hv.e^{-E_m kT})dv \qquad (2.14)$$

Ở đây: N_a là số nguyên tử trong đơn vị thể tích V của plasma.

A_{mo} là xác suất chuyển mức;

C_m là năng lượng kích thích ở trạng thái m_i

T là nhiệt độ của plasma (^oK);

hv là lượng tử sáng được bức xạ ra;

k là hằng số Bolzmans.

Về ý nghĩa thực tế, khi hiện tượng tự hấp thụ xuất hiện, nói chung đều không có lợi cho phép phân tích phổ phát xạ nguyên tử. Điều đó có nghĩa là trong phân tích không nên xác định một nguyên tố ở vùng nồng độ đã bắt đầu xuất hiện hiện tượng tự đảo, tức là nằm ngoài vùng tuyến tính, phải pha loãng mẫu kết quả sẽ chính xác hơn.

2.6 Bức xạ nền trong phổ phát xạ

Khi kích thích mẫu phân tích ta thu được phổ phát xạ của nó. Phổ này gồm có phổ vạch của nguyên tử và Ion, phổ đám của phân tử và nhóm phân tử. Sau đến phổ nền hay gọi là bức xạ nền. Bức xạ nền thường là phổ liên tục. Nó tạo thành một dải đen mờ trên toàn bộ vùng phổ của mẫu phân tích. Độ đen của dải phổ nền này ở mỗi vùng phổ là khác nhau. Thông thường ở vùng sóng dài đậm hơn ở vùng sóng ngắn. Nhìn chung, nó tăng dần từ vùng sóng ngắn sang vùng sóng dài, nó thể hiện rõ rệt ở vùng khả kiến (360 - 500 mm). Còn vùng tử ngoại (UY) thì phổ nền thường rất nhỏ.

Trong một mức độ vừa đủ thì bức xạ nền là có lợi vì nó làm nền để cho vạch phổ xuất hiện lên trên đó đậm hơn, nghĩa là làm tăng cường độ của vạch phổ. Do đó, trong một số trường hợp nền quá yếu người ta thường phải chiếu sáng phụ kính ảnh bằng ánh sáng trắng với một thời gian phù hợp. Song trong nhiều trường hợp phổ nền thường quá mạnh, đặc biệt là trong vùng khả kiến và khi dùng hồ quang. Lúc này nó che lấp mất vạch phổ của nguyên tố phân tích, nhất là ở nồng độ nhỏ. Trong trường hợp này người ta phải tìm cách khử bớt bức xạ nền. Vậy nguyên nhân nào đã gây ra bức xạ nền ?

Từ những kết quả nghiên cứu người ta thấy có các yếu tố sau đây tạo ra bức xạ nền (phổ nền):

- Sự phát sáng của hạt vật rắn được đốt nóng đỏ trong plasma.
- Tác dụng của ánh sáng trắng.
- Sự bức xạ của điện tử trong plasma nhiệt độ cao.

Do điện cực bị đốt nóng sáng và phát xạ (vật rắn phát sáng ở nhiệt độ cao).

Trong ba yếu tố này, yếu tố thứ ba thể hiện không rõ nét bằng hai yếu tố đầu. Để loại trừ bức xạ nền người ta có thể áp dụng nhiều biện pháp khác nhau. Ví dụ với nguyên nhân thứ nhất, người ta dùng màn chắn trước khe sáng không cho ánh sáng do hai đầu điện cực được đốt nóng đỏ chiếu vào khe máy quang phổ. Hoặc cũng có thể thêm chất phụ gia vào mẫu phân tích để khử bớt một phần cường độ nền, làm cho nền của phổ không quá đen. Những tốt nhất là kích thích phổ trong môi trường khí trơ Ar (argon) hay hỗn hợp của khí trơ Ar và oxy theo những tỉ lệ phù hợp. Biện pháp này loại trừ được cả phổ nền và phổ xám của nhóm CN và phổ phân tử H_2O, mặt khác lại còn tăng được cường độ vạch phổ, nghĩa là tăng được độ nhạy của phương pháp phân tích. Đó là ưu việt của môi trường khí trơ trong sự kích thích phổ phát xạ nguyên tử.

Chương 3
MÁY QUANG PHỔ VÀ SỰ PHÂN LI CHÙM SÁNG

3.1 Nguyên tắc cấu tạo của máy quang phổ phát xạ

Máy quang phổ là một dụng cụ dùng để thu, phân li và ghi lại phổ của một vùng phổ quang học nhất định. Vùng phổ này là một đãi phổ của vật mẫu nghiên cứu từ sóng ngắn đến sóng dài. Tùy theo bộ phận dùng để phân li ánh sáng trong máy dựa theo hiện tượng vật lí nào (khúc xạ hay nhiễu xạ) mà người ta chia các máy quang phổ thành hai loại.

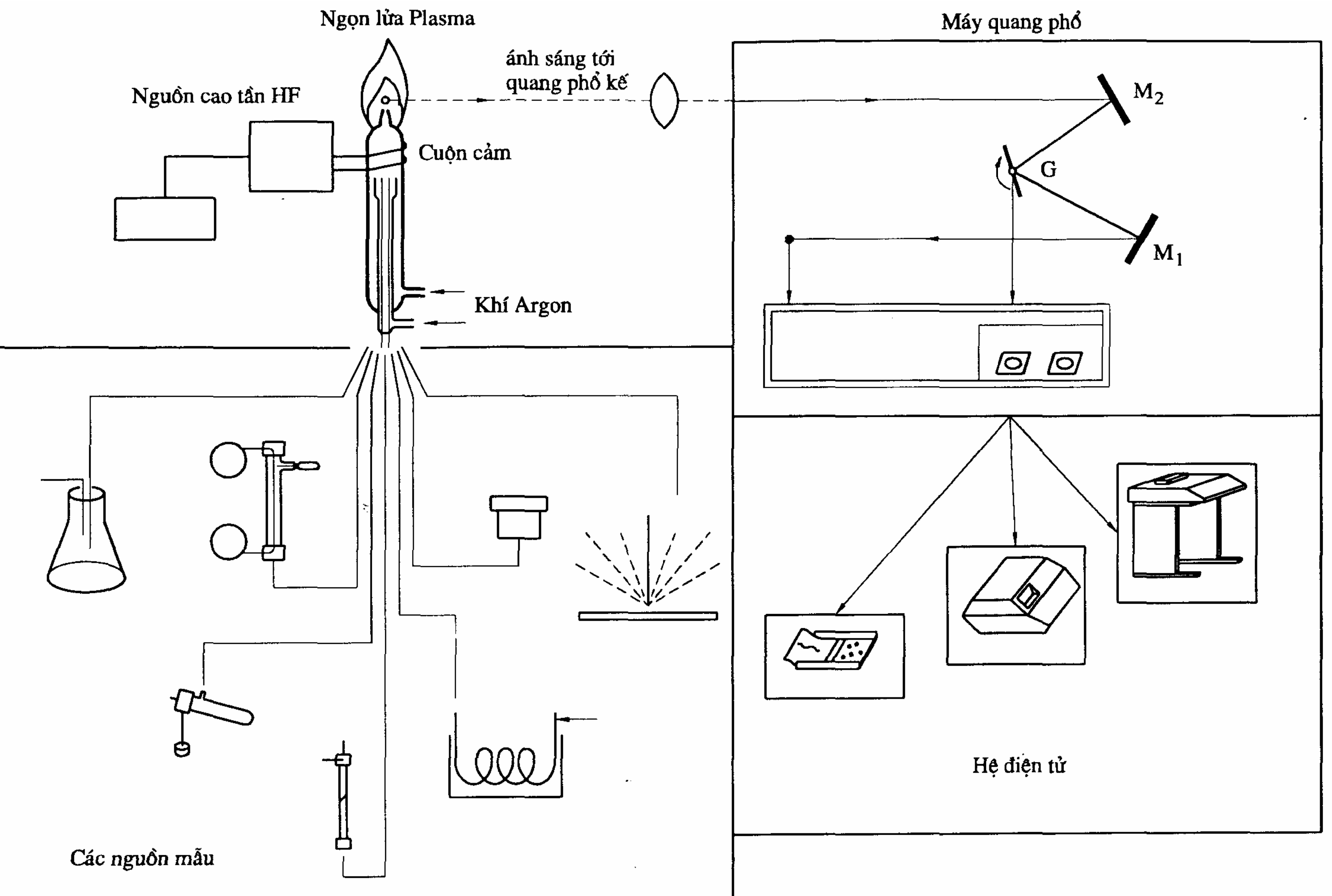
1. Máy quang phổ lăng kính. Đó là những máy quang phổ mà hệ tán sắc của chúng được chế tạo từ 1 hay 2 hoặc 3 lăng kính. Sự phân li ánh sáng ở đây dựa theo *hiện tượng khúc xạ của ánh sáng qua hai môi trường có chiết suất khác nhau* (không khí và thủy tinh hay không khí và thạch anh).

2. Máy quang phổ cách tử. Là những máy quang phổ mà hệ tán sắc là một cách tử phẳng hay lõm phản xạ. Bản chất của sự tán sắc ánh sáng ở đây là *sự nhiễu xạ của tia sáng qua các khe hẹp.*

Tuy có 2 loại máy quang phổ khác nhau, nhưng về nguyên tắc cấu tạo thì đều như nhau, đều gồm 3 phần chính. Đó là hệ chuẩn trực, hệ phân li và hệ hội tụ chùm sáng (hình 3.1).

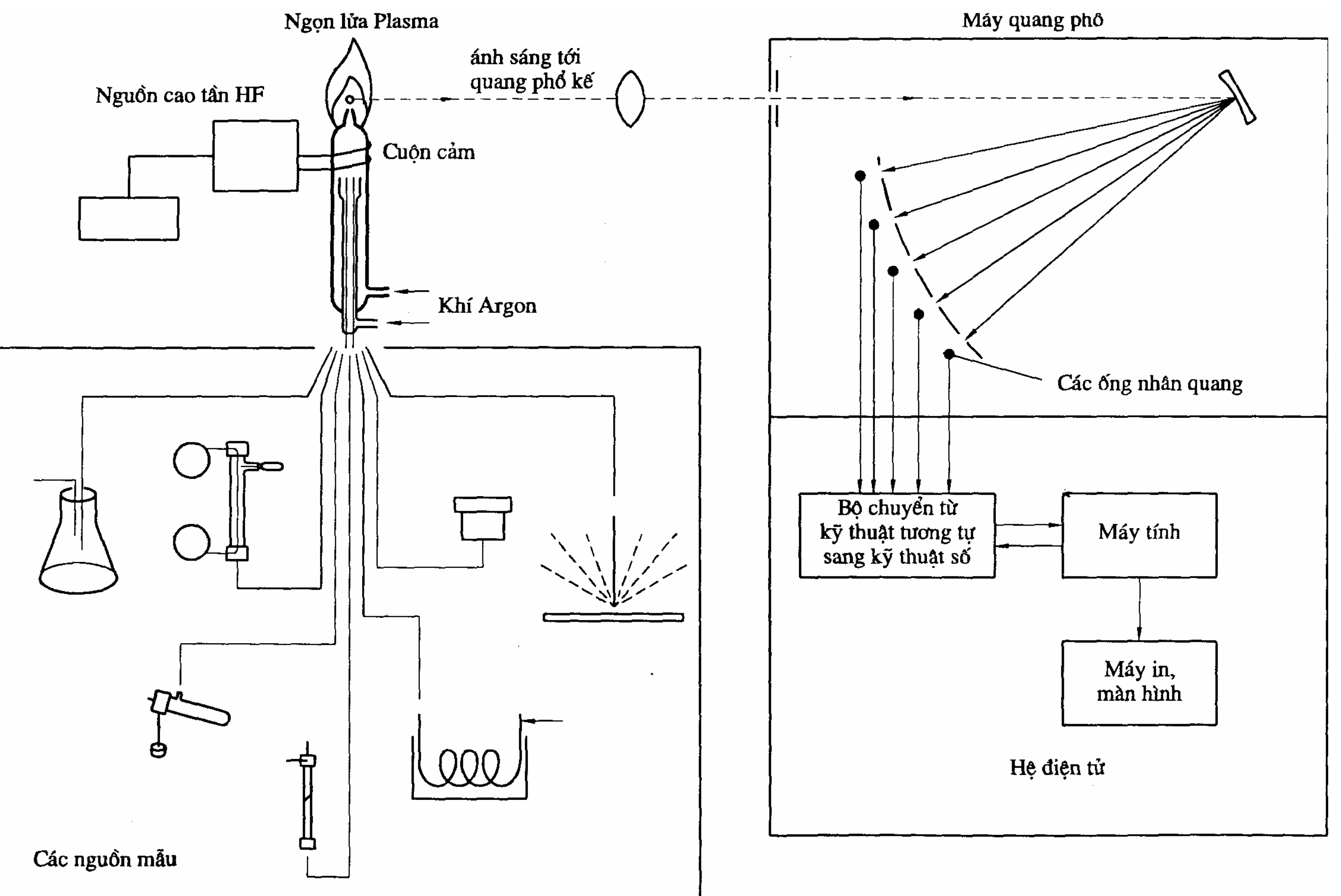
1. Hệ chuẩn trực và phần đầu của máy quang phổ. Nó gồm một hay một hệ thống thấu kính ghép với nhau hay hệ gương hội tụ và một khe hẹp (khe vào của chùm sáng và có thể điều chỉnh được) đặt ở tiêu cự của hệ thấu kính này. Hệ chuẩn trực có nhiệm vụ nhận và tạo ra chùm sáng song song để hướng vào hệ tán sắc để phân li thành phổ.

2. Hệ tán sắc. Đó là một hệ thống lăng kính hay một tấm cách tử. Hệ này có nhiệm vụ phân li (tán sắc) chùm sáng đa sắc thành các tia đơn sắc, tức là phân li một nguồn sáng phức tạp nhiều bước sóng khác nhau thành một dải phổ của chúng theo từng sóng riêng biệt lệch đi những góc khác nhau. Nếu hệ tán sắc được chế tạo bằng lăng kính thì chúng ta có máy quang phổ lăng kính. Và ngược lại, nếu hệ tán sắc là cách tử ta có máy quang phổ cách tử. Trong máy lăng kính, tia sóng ngắn sẽ bị lệch nhiều, sóng dài lệch ít, còn trong máy cách tử thì ngược lại.



Hình 3.1a

Hệ thống máy phổ đo phát xạ đơn kênh và các loại nguồn đưa mẫu vào kích thích phổ



Hình 3.1b

Hệ thống máy đo phổ phát xạ đa kênh và các loại nguồn đưa mẫu vào kích thích phổ

3. Hệ buồng ảnh. Đó là một hệ thống thấu kính hay một hệ gương hội tụ và một mặt phẳng tiêu của các chùm sáng. Hệ này có nhiệm vụ hội tụ các tia sáng có cùng bước sóng sau khi đi qua hệ phân li lại với nhau tạo ra ảnh của khe máy trên mặt phẳng tiêu. Đó chính là các vạch phổ.

Thêm vào đó là một số bộ phận phụ khác để máy quang phổ có thể hoạt động được chính xác, dễ dàng và có hiệu quả cao hơn. Ví dụ như:

- Hệ thống gương hay thấu kính chiếu sáng khe máy.

- Hệ thống giá điện cực.

- Các loại chắn sáng và lọc sáng trước khe máy.

- Bộ phận tự động đưa mẫu.

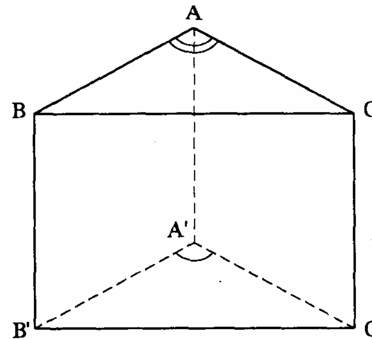
- Máy tính và phần mềm điều khiển và xử lí số liệu.

3.2 Các loại máy quang phổ phát xạ

3.2.1 Lăng kính và máy quang phổ lăng kính

3.2.1.1 Lăng kính và máy quang phô

Lăng kính là một bộ phận quan trọng của máy quang phổ lăng kính. Nó quyết định khả năng, tính chất phân li ánh sáng của máy quang phổ. Lăng kính là một *môi trường trong suốt, đồng nhất và đẳng hướng trong một vùng phổ nhất định.* Nó được giới hạn bởi 5 mặt phẳng, như trong hình 3.2 ta có: ABC và A,B'C' là hai mặt tiết diện của lăng kính, nó song song với nhau.



Hình 3.2

Cấu tạo của một lăng kính

BB'CC' là mặt đáy của lăng kính. Các mặt ABB'A, và AAICC' là hai mặt bên của lăng kính. Cạnh AA, gọi là cạnh đỉnh của lăng kính. Góc đối diện với mặt đáy gọi là góc đỉnh của lăng kính. Một lăng kính thường được đặc trưng bởi hai đại lượng chính. Đó là góc đỉnh A (hay cạnh đáy) và chiết suất n của vật liệu làm lăng kính. Nếu ta chiếu một chùm sáng S_i vào một mặt bên của lăng kính thì hiện tượng khúc xạ sẽ xảy ra như trong hình 3.3.

Trong đó:

S_i là tia tới; KH là tia ló.

i là góc tới và i' là góc ló của tia sáng;

D là góc lệch của chùm sáng sau khi qua lăng kính;

ABC là tiết diện chính của lăng kính;

D_i là góc lệch tối thiểu;

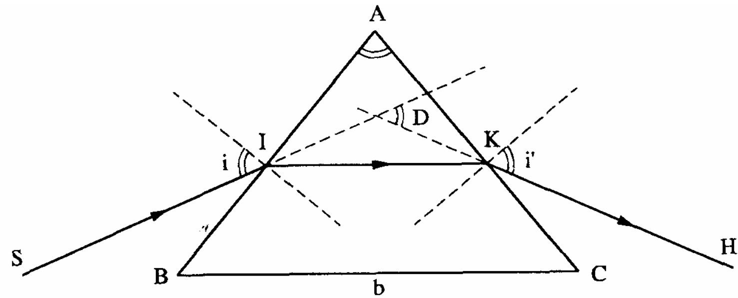
Ở đây ta có công thức đặc trưng cho 1 lăng kính là:

$$Sin\frac{(A+D)}{2} = n.\sin(A/2) \qquad (3.1)$$

$$\frac{dD}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda}.\sin\frac{2\sin(A/2)}{\sqrt{1-n^2\sin^2(A/2)}} \qquad (3.2)$$

Chính hai đại lượng nói trên có ảnh hưởng trực tiếp đến sự phân li chùm sáng, nghĩa là quyết định góc lệch D của chùm sáng. Chính vì thế khi chế tạo lăng kính người ta phải chọn những vật liệu có chiết suất lớn và chế tạo góc đỉnh của lăng kính có độ lớn cho phù hợp.

Vật liệu để làm lăng kính cũng phải trong suốt, đồng nhất và đẳng hướng trong một vùng phổ nhất định. Nó phải bền với nhiệt độ và ánh sáng. Chiết suất phải hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ và độ ẩm.



Hình 3.3
Mặt tiết diện của lăng kính

Trong vùng khả kiến, để chế tạo lăng kính người ta thường dùng một vài loại thủy tinh, như thủy tinh flin nặng, flin nhẹ, thủy tinh krau. Trong vùng tử ngoại người ta thường dùng thạch anh. Nếu cả vùng phổ (UY + VIS) phải dùng thủy tinh đặc biệt.

3.2.1.2 Các đặc trưng của máy quang phổ lăng kính

Để đánh giá chất lượng, hiệu quả và khả năng sử dụng của một máy quang phổ, người ta thường dùng ba thông số đặc trưng cơ bản là *độ tán sắc góc, độ tắn sắc dài và độ phân giải.*

1. Độ tán sắc góc.

Trong mỗi máy quang phổ, sự biến thiên của góc lệch D theo độ dài sóng của tia sáng là một đặc trưng quan trọng. Nó nói lên khả năng tán sắc góc của một máy quang phổ và được gọi là độ tán sắc góc của máy quang phổ đó.

Trong các máy quang phổ lăng kính, lăng kính thường được đặt ở vị trí cực tiểu đối với tia sáng trung tnm của một vùng phổ của máy. Vì thế độ tán sắc góc sẽ được

tính theo công thức:

$$D_g = \frac{Dd}{d\lambda}.\sin\frac{2\sin(A/2)}{\sqrt{1-n^2\sin^2(A/2)}}x\frac{dn}{d\lambda} \qquad (3.3)$$

Nếu góc đỉnh A của lăng kính bằng 60 độ thì công thức trên sẽ là:

$$D_g = \frac{2}{\sqrt{1-n^2}}x\frac{dn}{d\lambda} \qquad (3.4)$$

Nếu máy quang phổ có m lăng kính như nhau trong hệ tán sắc, thì độ tán sắc của máy đó sẽ bằng m lần của máy 1 lăng kính. Còn nếu các lăng kính có góc đỉnh A khác nhau, thì độ tán sắc chung sẽ là tổng của độ tán sắc từng lăng kính theo cách bố trí. Nghĩa là độ tán sắc góc chung bằng tổng độ tán sắc góc của từng lăng kính có trong hệ tán sắc của máy quang phổ.

Như vậy, theo các biểu thức trên, chúng ta thấy độ tán sắc góc của một máy quang phổ lăng kính phụ thuộc vào các yếu tố sau:

1. Số lăng kính có trong hệ tán sắc.
2. Góc đỉnh A của lăng kính.
3. Chiết suất của vật liệu làm lăng kính.
4. Biến thiên theo bước sóng (sóng ngắn lệch nhiều, sóng dài lệch ít).

Vì thế, muốn tăng độ tán sắc góc của một máy quang phổ lăng kính người ta phải chế tạo hệ tán sắc có nhiều lăng kính ghép lại với nhau. Trong thực tế người ta thường ghép hai hoặc ba lăng kính. Biện pháp thứ hai là chọn những vật liệu có chiết suất lớn để chế tạo lăng kính và chế tạo các lăng kính có góc đỉnh A lớn. Nhưng biện pháp chế tạo góc A lớn cũng chỉ thực hiện được trong một mức độ nhất định, thông thường đến 90 là lớn nhất. Vì khi tăng góc đỉnh A của lăng kính thì hiện tượng phản xạ toàn phần ở mặt bên của lăng kính sẽ nhanh chóng xuất hiện, làm một phần chùm sáng sẽ không ra khỏi lăng kính, và ta bị mất chùm tia đó.

2. Độ tán sắc dài. Độ tán sắc góc chỉ cho biết sự khác nhau về góc lệch của 2 tia sáng, nghĩa là tia sáng đó bị lệch đi nội góc lớn bao nhiêu độ sau khi phân li, mà chưa chỉ ra được hai vạch phổ gần nhau sẽ cách nhau là bao nhiêu trên mặt phẳng tiêu (hay kính ảnh). Do đó, trong thực tế, để đánh giá khả năng tán sắc của một máy quang phổ người ta còn phải sử dụng thêm cả độ tán sắc dài. Nhưng độ tán sắc dài phụ thuộc vào độ tán sắc góc và tiêu cự của thấu kính buồng ảnh f_2, và nó được tính theo công thức:

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda} = \frac{f_2}{\sin E}x\frac{dD}{d\lambda} \qquad (3.5)$$

Trong đó d_i là khoảng cách giữa hái vạch phổ trên màn ảnh (mặt phẳng tiêu); E là góc nghiêng của hộp ảnh với quang trục buồng ảnh của máy và do hiệu số độ dài sóng của 2 vạch phổ, tức là : $d\lambda = (\lambda_1 - \lambda_2)$ và $\lambda = (\lambda_2 + \lambda_1)/2$.

Theo công thức trên, muốn tăng độ tán sắc dài của một máy quang phổ lăng kính người ta phải:

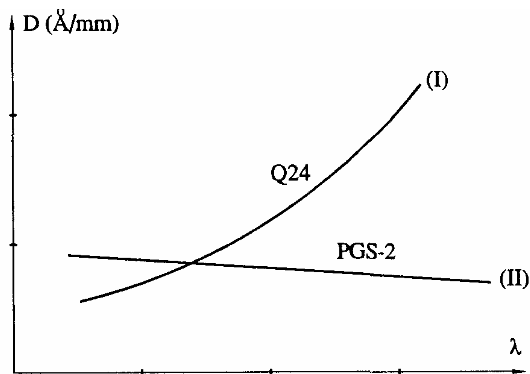
- Tăng độ tán sắc góc của nó.

- Tăng tiêu cự của thấu kính buồng ảnh f_2. Nhưng biện pháp này chỉ đạt được trong một giới hạn nhất định. Vì khi f_2 càng lớn thì cường độ sáng của vạch phổ càng giảm, nghĩa là được về độ tán sắc thì mất về cường độ (hai yếu tố này tỉ lệ nghịch với nhau). Do đó, trong thực tế, người ta phải tính toán và chọn giá trị f_2 cho phù hợp để sao cho có độ tán sắc đủ lớn, mà cường độ vạch phổ vẫn đảm bảo còn trên 80%.

Tuy nhiên, để dễ đánh giá và so sánh độ tán sắc dài của các máy quang phổ với nhau, trong thực tế người ta lại thường dùng giá trị nghịch đảo của độ tán sắc dài, nghĩa là thay biểu thức dl/dλ bằng biểu thức dl/dλ. Như vậy, đại lượng mới quy ước này cho ta biết cứ trên đơn vị độ dài của kính ảnh (mm) hay mặt phẳng tiêu có chứa bao nhiêu đơn vị độ dài sóng (amstrong hay nm), nghĩa là máy quang phổ nào có giá trị dλ/dl càng lớn thì có độ tán sắc dài càng nhỏ. Ví dụ hai máy quang phổ Q_l và Q_2, mà Q_1 có dl bằng 4 A/mm và Q_2 có dλ/dl bằng 2 A/mm, thì máy Q_2 có độ tán sắc dài gấp đôi độ tán sắc dài của máy Q_1.

Độ tán sắc dài của một máy quang phổ có liên quan trực tiếp đến độ dài của vùng phổ mà máy thu nhận được. Với một vùng phổ nhất định độ tán sắc dài càng lớn thì vùng phổ của máy càng rải ra trên một khoảng rộng, nghĩa là mặt phẳng tiêu lớn, như thế trên một kính ảnh có chiều dài nhất định thì chỉ thu được một phần của toàn vùng phổ của máy, nếu máy đó có độ tán sắc lớn. Như trong ví dụ trên của hai máy quang phổ Q_l và Q_2, đối với vùng phổ từ 2000 - 4000 A thì toàn bộ vùng phổ thu được của máy Q_2 chiếm độ dài gấp đôi của máy Q_l.

Do đó với những máy có độ tán sắc lớn, người ta không thể thu được toàn bộ vùng phổ của chúng lên một kính ảnh, vì phải cần một kính ảnh quá dài. Cho nên người ta phải ghi từng phần của toàn bộ vùng phổ của máy lên một kính ảnh có độ dài nhất định (24 hay 30 cm), nghĩa là đối với những máy quang phổ có độ tán sắc lớn người ta phải có bộ phận quay và hướng vùng phổ cần nghiên cứu vào màn ảnh để thu ghi.



Hình 3.4

Đường cong tán sắc của 2 máy quang phổ

(I) - Máy lăng kính Q24; (II) - Máy cách tử PGS-2.

Trong máy quang phổ lăng kính, độ tán sắc của chúng giảm theo sự tăng của độ dài sóng, nghĩa là trong một máy, thì vùng sóng dài có độ tán sắc nhỏ hơn vùng sóng ngắn (hình 3.4).

3. Năng suất phân li.

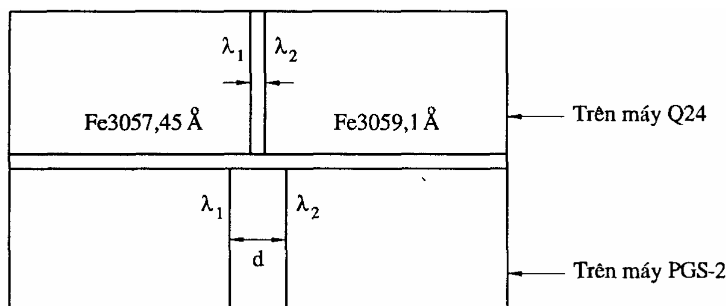
Năng suất phân li (khả năng phân giải) của một máy quang phổ trong một vùng nào đó được biểu thị bằng tỉ số:

$$R = \frac{\lambda}{\lambda\Delta} \quad hay \quad R = \frac{\lambda}{d\lambda} \qquad (3.6)$$

Trong đó λ_1 và λ_2 là độ dài sóng của hai vạch phổ gần nhau mà còn có thể tách ra thành hai vạch rõ rệt trên hình ảnh (mặt phẳng tiêu); $\Delta\lambda$ hay $d\lambda$ là hiệu số của λ_1 và λ_2.

Những máy quang phổ có năng suất phân giải R càng lớn thì hai vạch phổ có độ dài sóng λ_1 và λ_2 này càng nằm xa nhau trên kính ảnh (hình 3.5).

Nhưng giá trị d phải bằng bao nhiêu để hai vạch phổ λ_1 và λ_2 còn có thể tách ra rõ rệt thành hai vạch ở trên kính ảnh? Nghiên cứu vấn đề này và từ những kết quả thực nghiệm Rayley đã nêu ra quy tắc: *Hai tia sáng có bước sóng gần nhau λ_1 và λ_2 chỉ tách ra được thành hai vạch phổ rõ ràng, nếu cực tiểu nhiễu xạ thứ nhất của vạch này trùng với các đại nhiễu xạ thứ nhất của vạch kia.* Đó là khoảng cách tối thiểu của 2 vạch phổ (hình 3.6).Trên cơ sở đó, năng suất phân li của một máy quang phổ lăng kính được tính theo công thức:



Hình 3.5

Khoảng cách của hai vạch phổ trên các máy có năng suất phân giải khác nhau

Nếu máy quang phổ có hệ tán sắc gồm m lăng kính như nhau thì

$$R_t = mR_i \qquad (3.7).$$

Công thức này cho ta thấy năng suất phân li của một máy quang phổ lăng kính phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như:

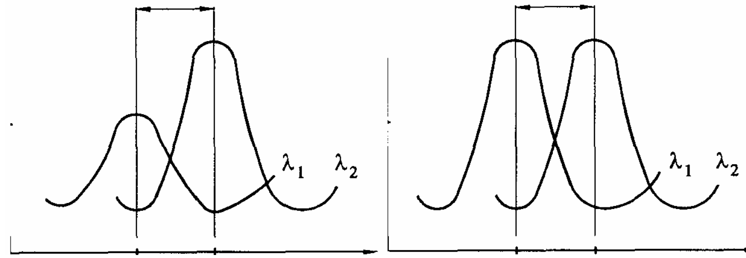
+ Số lăng kính trong hệ tán sắc (m);

+ Chiết suất của vật liệu làm lăng kính (n);

+ Sin của 1/2 góc đỉnh của lăng kính (A/2)

+ Đường kính của thấu kính buồng ảnh (d_2);

+ Sự biến thiên của chiết suất theo bước sóng ($dn/d\lambda$)



Hình 3.6a **Hình 3.6b**

Tách thành hai vạch **Không tách thành hai vạch**

Vì vậy, nếu chọn các thông số trên cho phù hợp khi chế tạo lăng kính và chế tạo máy quang phổ ta sẽ thu được khả năng phân giải tốt nhất của một máy quang phổ. Nhưng đường kính của thấu kính buồng ảnh lại được tính theo công thức:

$$d_2 = \frac{d}{2\sin(A/2)} \; x \; \sqrt{\left[1 - n^2 \sin^2(A/2)\right]} \qquad (3.8)$$

trong đó b là chiều dài cạnh đáy của lăng kính.

Như vậy, năng suất phân giải của máy quang phổ lăng kính sẽ là:

$$R = m.b.(dn/d\lambda) \qquad (3.9)$$

Ngoài những yếu tố đã nói, năng suất phân li của một máy quang phổ còn bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố khác như:

- Tính chất và độ mịn (cỡ hạt) của lớp nhũ tương trên kính ảnh, nếu phổ được ghi lên kính ảnh. Với yếu tố này, những kết quả thực nghiệm cho thấy rằng, lớp nhũ tương trên kính ảnh càng nhạy thì ảnh hưởng càng nhiều đến khả năng phân li của vạch phổ. Vì những kính ảnh có độ nhạy cao thường có lớp nhũ tương chứa các hạt AgBr bắt ánh sáng có kích thước lớn. Nhưng trong những hệ thống máy mới của thế hệ thứ ba, yếu tố này hoàn toàn được loại trừ, vì phổ được ghi trực tiếp lên bằng giấy hoặc đo trực tiếp mà không phải ghi lên kính ảnh nữa.

- Một yếu tố nữa ảnh hưởng đến năng suất phân li của máy quang phổ là độ rộng của khe máy (khe vào của chùm sáng). Nói chung, việc tăng độ rộng của khe máy sẽ đưa đến kết quả làm giảm năng suất phân li của máy vì độ rộng của khe máy càng lớn thì độ rộng của vạch phổ cũng càng lớn.

3.2.2.3 Năng suất phân li và độ rộng khe máy

Năng suất phân li của một máy quang phổ nhìn chung phụ thuộc vào độ rộng của khe máy. Khe máy càng rộng thì năng suất phân li của máy càng giảm. Nhưng mối quan hệ này là không đơn giản. Vì thế chúng ta có thể xét trường hợp cụ thể sau đây: Nếu gọi a là độ rộng của khe máy quang phổ; f_1 và f_2 là tiêu cự của thấu kính chuẩn

trực và thấu kính buồng ảnh; d là đường kính của các thấu kính đó thì độ rộng hình học của vạch phổ sẽ được tính theo công thức sau:

$$a, = a.(f_2/f_1) \quad (3.10)$$

Trong đó tỉ số f_2/f_l được gọi là độ phóng đại của máy quang phổ. Nói chung trong các máy quang phổ người ta cố gắng chế tạo để tỉ số này bằng 1. Như vậy, vạch phổ là ảnh không phóng đại của khe máy, nghĩa là a, = a. Và để cho vạch phổ rõ nét thì sự phân bố cường độ phải thỏa mãn điều kiện:

$$a, < 2s \quad (3.11a)$$

trong đó

$$s = \lambda.(f_2/d) \quad (3.11b)$$

s là nửa độ rộng hình học của cực đại thứ nhất của vân nhiễu xạ. Do đó trong điều kiện tối thiểu ta phải có:

$$a, = 2\lambda(f_2/d) \quad (3.12)$$

Hay từ công thức (3.10) và (3.12) chúng ta có:

$$a = 2\lambda(f_1/d) \quad (3.13)$$

Giá trị độ rộng của a theo công thức (3.13) này được gọi là độ rộng tiêu chuẩn của khe máy quang phổ và ký hiệu là a_o, nghĩa là lúc này ta có:

$$ao = 2\lambda\ (fl/d)$$

Như vậy độ rộng tiêu chuẩn a_o phụ thuộc vào:

- Độ dài sóng λ của tia sáng.

- Tiêu cự f_1 của thấu kính chuẩn trực.

- Tỉ lệ nghịch với đường kính d của thấu kính.

Lí thuyết và thực nghiệm chứng minh rằng ở độ rộng tiêu chuẩn a_o của khe máy, năng suất phân giải của một máy quang phổ thực sự chỉ bằng 90 phần trăm theo lí thuyết. Vì thế, muốn có năng suất phân giải cao ta phải mở khe máy nhỏ hơn a_o một chút (10%). Nhưng khi mở khe máy nhỏ hơn giá trị a_o ta mất về cường độ vạch phổ, vì trong một giới hạn nhất định, thì độ rộng khe máy quang phổ và cường độ vạch phổ là tỉ lệ nghịch với nhau. Bảng 3.1 là vài ví dụ về độ rộng của khe máy quang phổ phát xạ. Cho nên tốt nhất vẫn là chọn độ rộng khe máy đúng bằng a_o hay lớn hơn một ít để được về cường độ trong phân tích định lượng.

Bảng 3.1

Quan hệ độ rộng khe máy và năng suất phân giải - cường độ vạch phổ

Khe máy	Cường độ vạch phổ (%)	Năng suất phân giải (%)
0,50 a_o	50	98
0,90 a_o	75	96
0,95 a_o	82	94
1,00 a_o	90	90
1,20 a_o	95	80
1,50 a_o	98	75
2,00 a_o	99	60
2,20 a_o	100	50

Vì khi để khe máy ở độ rộng tiêu chuẩn thì chỉ có cực đại thứ nhất của vân nhiễu xạ lọt vào được hệ thống chuẩn trực cho nên trong các phép phân tích không được chọn khe máy nhỏ hơn độ rộng tiêu chuẩn a_o. Thông thường, theo kinh nghiệm thực tế người ta hay chọn khe máy có độ rộng từ $1a_o$ đến $1,5a_o$ là phù hợp (phân tích ĐT chọn: 0,9 - $1a_o$; Phân tích ĐL chọn từ: 1,0 - $1,5a_o$).

3.2.2.4 Độ rộng của vạch phổ

Nếu khe máy quang phổ có độ rộng là á thì độ rộng của vạch phổ bằng độ rộng hình học của khe máy cộng với độ rộng của vân nhiễu xạ chính giữa, nghĩa là ta có:

$$s = a' + 2\lambda \frac{f_2}{d.\sin E} \qquad (3.14)$$

Nếu khe máy rất hẹp, thì độ rộng của vạch phổ chỉ là độ rộng của vân nhiễu xạ chính giữa, nghĩa là ta có:

$$s = \frac{f_2}{d.\sin E} \qquad (3.15)$$

Hai biểu thức trên cho thấy, Độ rộng của một vạch phổ có liên quan trực tiếp độ rộng của khe máy và năng suất phân giải của máy quang phổ. Khi vạch phổ càng rộng thì năng suất phân giải càng giảm. Đồng thời độ rộng vạch phổ còn phụ thuộc vào:

+ Tiêu cự của thấu kính buồng ảnh.

+ Tỉ lệ nghịch với đường kính của thấu kính và sin góc nghiêng của hộp ảnh.

+ Tỉ lệ thuận với độ dài sóng của vạch phổ, nghĩa là ở các bước sóng dài thì vạch phổ càng rộng hơn, mặc dầu có cùng độ rộng khe sáng bằng a.

Nếu kính ảnh được đặt vuông góc với quang trục của hệ thống thấu kính buồng ảnh thì độ rộng vạch phổ sẽ là:

$$s = a, + 2\lambda(f_2/d) \qquad (3.16a)$$

và

$$s = 2\lambda v.(f_2/ô) \qquad (3.16b)$$

cho cả hai trường hợp đã nêu ở trên, vì trong trường hợp này sin E = 1.

3.2.2.5 Cường độ vạch phổ và độ rộng khe máy

Trong phân tích quang phổ định tính và định lượng, đặc biệt là phân tích hàm lượng vết của các nguyên tố, một yêu cầu quan trọng là phải thu được vạch phổ có cường độ lớn nhất, nghĩa là phải biết được sự truyền ánh sáng từ nguồn phát xạ qua khe máy quang phổ đến vật thu cường độ vạch phổ (kính ảnh, detector) là như thế nào.

Nếu gọi I_o là cường độ của chùm sáng phát xạ của tia sáng λ thì quang thông tổng cộng đi vào hệ chuẩn trực sẽ là:

$$\Phi = \Omega I_o = \frac{\pi}{4}.(d/f_1)^2 B.a.l \qquad (3.17)$$

Hay là

$$\Omega.I_o = \Phi = kB.a.l \rightarrow I_o = \frac{kB.a.l}{\Phi\Omega}$$

trong đó:

a và l là độ rộng và chiều dài của khe máy quang phổ;

B là huy độ của chùm sáng có góc đầy là Ω.

Khi chùm sáng I_o đi qua hệ quang học của máy quang phổ thì quang thông thực tế tác dụng lên kính ảnh (hay vật thu) sẽ là:

$$\Phi = a.\Phi = a\frac{\pi}{4}(d/f_1)^2 B.a.l \qquad (3.18a)$$

$$\Phi' = \alpha.kB.a.l \quad \rightarrow \quad I_o = \frac{kB.a.l}{\alpha\Omega} \qquad (3.18b)$$

Ở đây α là hệ số mất mát năng lượng của chùm sáng qua hệ quang học của máy quang phổ, như thấu kính, lăng kính... Trong trường hợp lí tưởng thì α bằng 1, còn mọi trường hợp khác đều lớn hơn 1. Quang thông Φ' này sẽ tác dụng lên kính ảnh với độ rọi là:

$$E = \frac{\Phi'}{S} = \frac{\Phi'}{a'I'} \qquad (3.19a)$$

trong đó S là diện tích của vạch phổ và ta có:

S = a,.l'

với a,= a.f_2/(f_1.sinε) và l' = l.(f_2/f_l)

Nên diện tích của vạch phổ sẽ là:

$$S = a.l.(f_2/f_l)^2.(l/\sin\varepsilon) \quad (3.19b)$$

Do đó, nếu ánh sáng là đơn sắc và bỏ qua hiện tượng nhiễu xạ, khúc xạ, tán xạ, khi chùm sáng I_o qua hệ quang học của máy quang phổ thì độ rọi của chùm sáng sẽ là:

$$E = \frac{\Phi'}{S} = \frac{\pi\alpha}{4}.\frac{d_2}{(f_2)^2}\sin\varepsilon \quad (3.20)$$

Đây là trường hợp lí tưởng, đơn giản và giá trị độ rọi E trong trường hợp này được kí hiệu là E_o. Như vậy, chùm sáng I_o tác dụng lên kính ảnh tạo ra vạch phổ có cường độ là:

$$I_\lambda = E_o.t\frac{\alpha\pi B}{4}(d/f_2)^2.t.\sin\varepsilon \quad (3.21)$$

Nghĩa là nếu vạch phổ hoàn toàn đơn sắc thì cường độ IM của vạch phổ tỉ lệ với bình phương khẩu độ tỉ đối của thấu kính buồng ảnh và sin của góc nghiêng của hộp ảnh ε, cũng như thời gian t mà độ rọi E_o của chùm sáng tác dụng lên kính ảnh hay vào khe đo của nhân quang điện.

Trên đây là trường hợp đơn giản, nhưng thực tế thì phức tạp hơn, vì ánh sáng vào máy quang phổ không phải không có các hiện tượng nhiễu xạ, tán xạ, các sai sót của hệ thống quang học, là những yếu tố thực tế không thể loại trừ được hoàn toàn. Chính vì thế mà vạch phổ trên kính ảnh thường rộng hơn một chút (10%) so với trường hợp đã tính toán trên đây.

Nếu gọi một cách tổng quát, Δa_1, Δa_2, Δa_3…, là độ rộng do các hiện tượng nhiễu xạ, tán xạ, tính không tuyệt đối đơn sắc của vạch phổ gây ra, thì độ rộng thực tế của vạch phổ phải là:

$$a' = \frac{1}{\sin\varepsilon}.(a.\frac{f_1}{f_2} + \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_3, ...) \quad (3.22)$$

và độ rọi thực tế lúc này sẽ là:

$$E = \frac{\Phi'}{2} = \frac{\alpha\pi B}{4}(d/f_2)^2\sin\varepsilon\frac{a}{[a + (\Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_3 ...,)(f_1/f_2)]} \quad (3.23)$$

hay là:

$$E = E_0.\frac{a}{[a + (\Delta a_1 + \Delta a_2 + \Delta a_3).(f_1/f_2)]} \quad (3.24)$$

Như vậy nếu a >> ($\Delta a_1 + \Delta a_2 + \Delta a_3$).($f_1/f_2$) thì chúng ta lại có E - E_o, nghĩa là trở lại trường hợp đặc biệt ở trên. Tức là cường độ vạch phổ không phụ thuộc vào độ rộng của khe sáng. Còn tất cả các trường hợp khác thì độ rộng của vạch phổ ít hoặc nhiều đều có bị ảnh hưởng bởi độ rộng của khe sáng. Vì cường độ vạch phổ trong các trường hợp đó luôn luôn phải tính theo công thức:

$$I_\lambda = E.t = E_o t \frac{a}{[a + (\Delta a_1 + \Delta a_2 + \Delta a_3).(f_1/f_2)]} \qquad (3.25)$$

Cho nên khi khe máy thay đổi thì độ rộng của vạch phổ cũng thay đổi theo. Nhưng mối quan hệ này không đơn điệu và cũng không tuyến tính. Vì vậy, trong một phép phân tích bắt buộc phải giữ cho khe sáng có độ rộng không đổi trong một phép đo.

Mặt khác, công thức (3.23) và (3.25) còn cho thấy, ngoài độ rộng của khe sáng, cường độ của vạch phổ còn phụ thuộc vào cả khẩu độ của máy quang phổ, tức là tỉ số d/f_2. Cường độ vạch phổ sẽ lớn, nếu máy quang phổ có khẩu độ lớn. Nghĩa là tiêu cự thấu kính buồng ảnh phải nhỏ. Nhưng nếu tiêu cự thấu kính buồng ảnh f_2 nhỏ, thì lại mất về độ tán sắc dài. Chính vì thế trong chế tạo máy quang phổ người ta phải tính để tìm được giá trị khẩu độ sao cho phù hợp nhất, nhằm bảo đảm được độ tán sắc mà cường độ của vạch phổ còn đủ lớn để có thể đo đạc và phát hiện được dễ dàng.

Nếu lấy giá trị nghịch đảo của khẩu độ thì ta có tỉ số f_2/d. Tỉ số này gọi là độ mở của thấu kính buồng ảnh. Trong thực tế khi chế tạo các máy quang phổ người ta thường hay chọn tỉ số này có giá trị từ 10 đến 20. Trái lại, khi độ mở lớn hơn 20, vạch phổ có cường độ lớn, nhưng độ tán sắc của máy lại quá kém.

3.2.2.6 Độ sáng của vạch phổ phát xạ

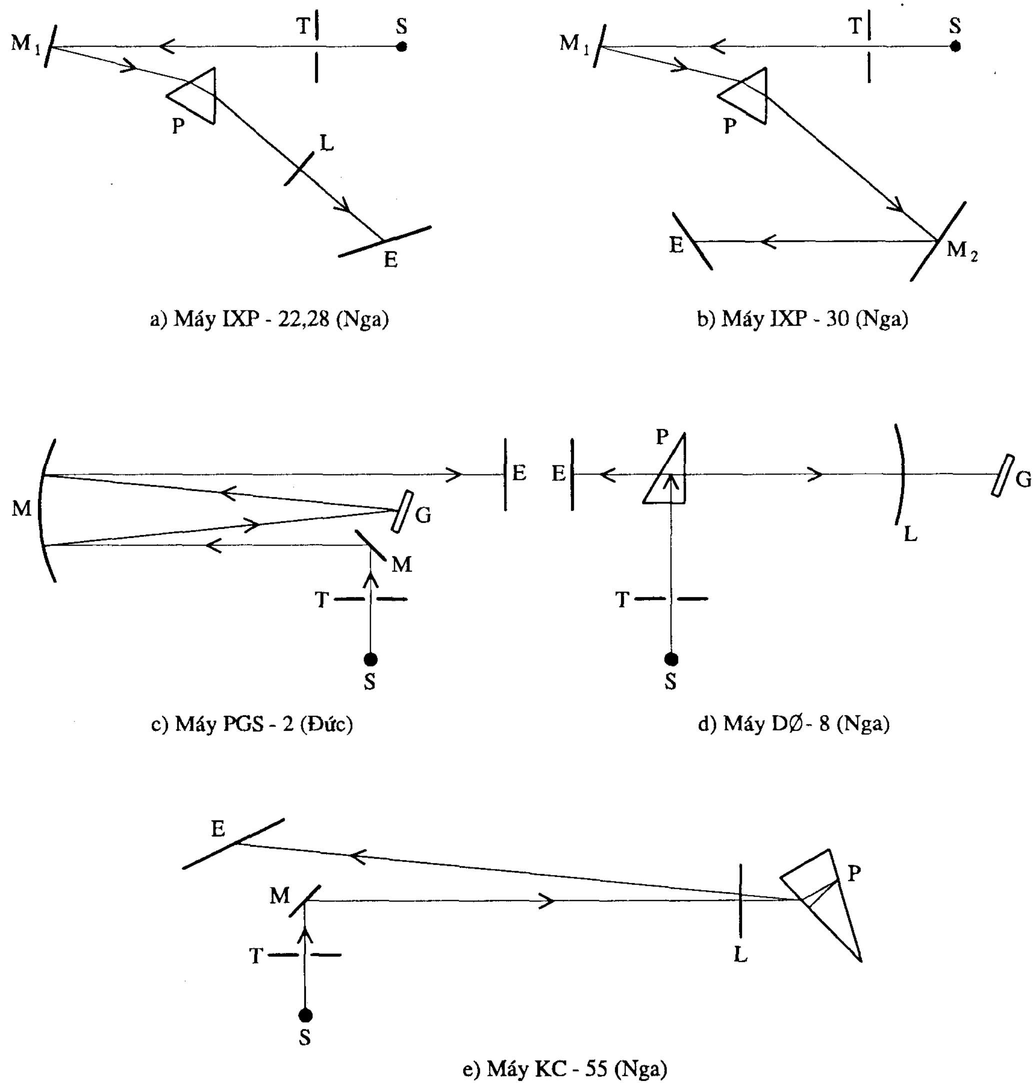
Nếu ta phát hiện và đo trực tiếp cường độ của vạch phổ bằng một nhân quang điện, thì độ sáng của vạch phổ là yếu tố quan trọng. Độ sáng của vạch phổ phụ thuộc vào cường độ của chùm sáng đi vào máy quang phổ và cường độ của chùm sáng sau khi qua máy quang phổ để vào nhân quang điện. Vì thế cấu tạo, tính chất của hệ quang học của máy đều có ảnh hưởng đến độ sáng của vạch phổ. Một cách gần đúng và theo thực nghiệm, độ sáng của vạch phổ có thể được tính theo công thức:

$$L = (d_2/f_2)2 \qquad (3.26)$$

Trong đó d_2 và f_2 là đường kính và tiêu cự của thấu kính buồng ảnh. Như vậy, độ sáng của vạch phổ tỉ lệ thuận với bình phương đường kính của thấu kính buồng ảnh d_2 và tỉ lệ nghịch với bình phương của tiêu cự buồng ảnh f_2, nghĩa là phụ thuộc vào độ mở của thấu kính buồng ảnh (tỉ lệ f_2/d_2). Nếu tiêu cự f_2 càng lớn thì độ sáng L của vạch phổ càng giảm, tức là mất về cường độ và ngược lại.

3.2.2.7 Sơ đồ quang học một số máy quang phổ lăng kính

Ví dụ về các sơ đồ hệ quang học của một số máy quang phổ phát xạ được chỉ ra trong hình 3.7.



Hình 3.7

Sơ đồ quang học của một số máy đo phổ phát xạ

P: Lăng kính; G: Cách tử; M, M_1, M_2: Các hệ gương; L: Thấu kính; E: Hộp ảnh ghi phổ; T: Khe sáng; S: Nguồn phát xạ.

3.2.2 Cách tử và máy quang phổ cách tử

3.2.2.1 Giới thiệu về cách tử

Cách tử là hệ gồm nhiều khe hẹp (vạch) song song với nhau và cách đều nhau.

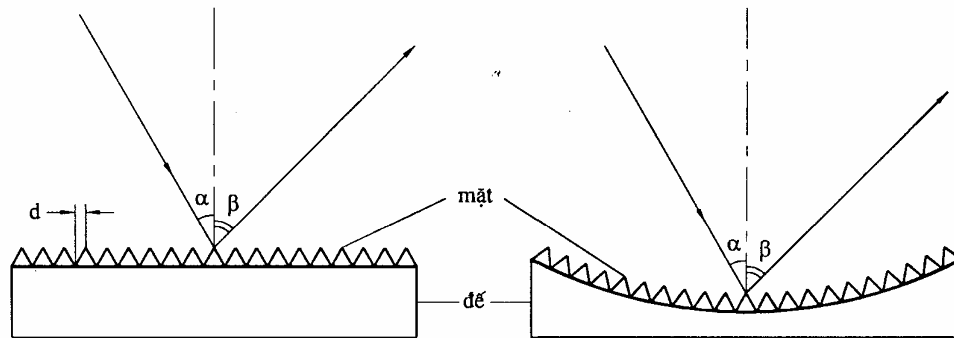
Mỗi khe như là một chắn sáng, còn chỗ không có vạch như là một khe sáng. Cách tử có tác dụng phân li ánh sáng như lăng kính. Nhưng bản chất sự phân li ánh sáng ở cách tử khác lăng kính. Sự phân li ánh sáng của cách tử *là do hiện tượng nhiễu*

xạ của chùm sáng qua khe hẹp. Khi đó sự phân li ánh sáng của lăng kính là *theo hiện tượng khúc xạ của ánh sáng qua hai môi trường có chiết suất khác nhau.*Cách tử có hai loại:

1. Cách tử phản xạ và 2. Cách tử truyền xạ.

Để chế tạo máy quang phổ người ta thường dùng cách tử phản xạ, vì dùng cách tử truyền xạ sẽ bị mất nhiều năng lượng khi chùm sáng đi qua cách tử.

Trong mỗi loại trên lại có cách tử phẳng và cách tử lõm. Từ thực tế đó chúng ta sẽ chỉ đề cập đến cấu tạo và bản chất của cách tử phản xạ là chính (hình 3.8a và 3.8b).



Hình 3.8a
Cách tử phẳng

Hình 3.8b
Cách tử lõm phản xạ

Các đại lượng đặc trưng cho một cách tử là hai thông số chính sau đây:

- Chu kì của cách tử: Là khoảng cách giữa hai vạch trên cách tử và được kí hiệu là d (hình 3.8a).

- Hằng số của cách tử: Là số vạch trên một đơn vị độ dài của cách tử và được kí hiệu là k, tức là số vạch được khắc trên 1mm.

Như vậy, giữa chu kì và hằng số của cách tử liên quan với nhau theo biểu thức:

$$d.\ k = 1 \qquad (3.27)$$

Nếu gọi L là chiều dài của cách tử, thì tổng số vạch trên một cách tử sẽ là:

$$N = k.\ L \qquad (3.28)$$

Về cấu tạo thì cách tử phản xạ gồm có hai phần. Đó là *bệ đỡ và mặt cách tử.* Bệ đỡ là tấm thuỷ tinh hay thạch anh dày từ 1,5 đến 2 cm, có hai mặt song song với nhau và thường có diện tích từ 4 x 4 hay 4 x 6 đến 8 x 12cm. Mặt cách tử là lớp kim loại nhôm (Al) tinh khiết (99,999 %) và dày từ 0,2 - 0,5 mm. Lớp kim loại này được đưa lên bệ đỡ bằng con đường điện phân đặc biệt trong môi trường trơ. Mặt lớp kim loại nhẵn bóng và được khắc lên đó nhiều vạch song song và cách đều nhau. Số vạch được khắc lên lớp kim loại này thường là từ 650 - 3600 vạch/mm. Số vạch trên 1 mm càng nhiều thì khả năng phân li ánh sáng của cách tử càng lớn.

Như thế, nếu chúng ta chiếu một chùm sáng song song không đơn sắc vào mặt cách tử theo một góc tới α nào đó thì chỗ có vạch trên cách tử như một chắn sáng, chỗ không có vạch như một khe sáng và dưới tác dụng của hiện tượng nhiễu xạ trên bề mặt cách tử thì chùm sáng đa sắc sẽ được phân li thành phổ. Nếu gọi β là góc ló của tia sáng, độ dài sóng là λ thì ta luôn luôn có biểu thức:

$$- \sin\alpha + \text{swin}\beta = m.k.\lambda \quad (3.29)$$

Biểu thức này được gọi là *công thức cơ bản của cách tử.* Công thức này giải thích cho ta nguyên nhân sự tán sắc của cách tử, vì từ công thức (3.29) ta có:

$$\sin\beta = m.k.\lambda + \sin\alpha \quad (3.30)$$

Ở đây α là góc tới của chùm sáng, m và k là không đổi đối với một cách tử. Nên ứng với mỗi bước sóng λ ta sẽ có một giá trị sinβ tức là có 1 giá trị β. Điều đó có nghĩa là cách tử phân li chùm sáng đa sắc thành từng tia đơn sắc lệch đi theo từng góc 13 khác nhau. Nhưng ở đây sóng dài bị lệch nhiều, còn sóng ngắn bị lệch ít hơn. Đồng thời cách tử cho ta phổ có nhiều bậc, ứng với các giá trị m của cùng một độ dài sóng λ Số m được gọi là bậc của phổ cách tử.

Nếu tia tới vuông góc với mặt cách tử, tức là góc tới α - 0 thì công thức (3.30) sẽ có dạng là:

$$\sin\beta = m.k.\lambda \quad (3.31)$$

Trong trường hợp này góc phản xạ của các tia sáng không phụ thuộc vào góc tới α mà chỉ phụ thuộc vào hằng số k của cách tử và độ dài sóng của tia sáng mà thôi. Trong thực tế người ta hay đặt cách tử ở vị trí này trong máy quang phổ.

Nếu góc tới α= 13 thì công thức (3.30) sẽ là:

$$\sin\beta = (mk/2).\lambda \quad (3.32)$$

Đây chính là tia sáng λ có góc tới α tác dụng đúng vào giữa kính ảnh của một vùng phổ của hộp ảnh. Vì thế công thức này được sử dụng để tính góc tới α khi chọn vùng phổ cho một phép phân tích. Đó cũng là vị trí cực tiểu của tia sáng trung tnm của vùng phổ cần chọn trong máy.

Mặt khác, cũng chính do hiện tượng nhiễu xạ qua khe hẹp tạo ra phổ của cách tử cho nên khoảng cách từ vị trí cực đại các vân sáng đến tnm hình nhiễu xạ được tính theo công thức:

$$x_t = m.f_{0.}(\lambda/k) \quad (3.33)$$

nghĩa là:

- Cực đại thứ 1 cách tnm một đoạn $x_{t1} = (1.f_2,\lambda)/k$

- Cực đại thứ 2 cách tnm một đoạn $x_{t2} = (2.f_2.\lambda)/k$

- Cực đại thứ 3 cách tnm một đoạn $x_{t3} = (3.f_2)/k$

………………………………………

- Cực đại thứ m cách tnm một đoạn $x_{tm} = (m.f_2)/k$.

Điều này giải thích cho ta tại sao độ tán sắc dài của cách tử ở bậc thứ m gấp m lần ở bậc thứ 1, nghĩa là có độ tán sắc ở bậc thứ m là:

$$D_{DM} = \frac{D_{Dl}}{m} \qquad (3.34)$$

Với m là số nguyên và m > 1.

3.2.2.2 Máy quang phổ cách tử

Máy quang phổ cách tử, về nguyên tắc, cũng có cấu tạo như máy quang phổ lăng kính. Nhưng ở đây hệ tán sắc là một cách tử, và cũng dùng ba đại lượng đặc trưng như trong máy quang phổ lăng kính để đánh giá chất lượng của một máy quang phổ cách tử. Cụ thể là:

1. Độ tán sắc góc

Từ công thức cơ bản của cách tử (3.29), nếu xét sự biến thiên của góc lệch β theo độ dài sóng λ thì ta có:

cosβ.dβ = (m.k).dλ

hay là:

$$D_g = \frac{D\beta}{D\lambda} = \frac{mk}{\cos\beta} \qquad (3.35)$$

Biểu thức này chính là công thức tính độ tán sắc góc của máy quang phổ cách tử.

Như vậy, độ tán sắc góc của một máy quang phổ cách tử sẽ:

+ Tỉ lệ thuận với hằng số k của cách tử và bậc m của phổ cách tử.

+ Tỉ lệ nghịch với cos của góc phản xạ β.

Nghĩa là ở một cách tử thì với các bậc phổ càng cao độ tán sắc góc của máy càng lớn. Ví dụ:

- Nếu m bằng 1 ta có dβ/dλ = 1.k/cosβ

- Nếu m bằng 2 ta có dβ/dλ = 2.k/cosβ

- Nếu m bằng 3 ta có dβ/dλ = 3.k/cosβ

v.v...

Một cách tổng quát, nghĩa là độ tán sắc ở bậc m thì lớn gấp m lần độ tán sắc góc ở bậc 1:

$$D_{mg} = \frac{D_{gl}}{m}$$

Nhưng các bậc phổ của cách tử lại xuất hiện đồng thời, phổ của các bậc càng cao thì cường độ càng yếu. Gần đến 70% năng lượng là tập trung ở bậc 1 (vân nhiễu xạ thứ nhất). Chính vì thế khi ghi phổ phải dùng kính lọc phù hợp để loại bỏ những bậc phổ không cần thiết. Cho nên tính chất đa bậc của phổ cách tử vừa là ưu điểm, nhưng cũng vừa là nhược điểm của máy quang phổ cách tử, vì ở phổ của các bậc cao ta được về độ tán sắc, nhưng lại mất về cường độ. Nên trong thực tế, người ta chỉ dùng phổ bậc 1, hay đôi khi đến bậc 2 mà thôi.

2. Độ tán sắc dài

Đối với máy quang phổ cách tử, người ta cũng gọi tỉ số dl/dλ là độ tán sắc dài của nó và được tính theo công thức:

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{1}{\cos\beta} m.k.f_2 \qquad (3.36)$$

Như vậy, độ tán sắc dài của máy quang phổ cách tử tỉ lệ thuận với độ tán sắc góc của nó và tiêu cự f_2 của hệ buồng ảnh. Hay nói một cách khác, độ tán sắc dài là:

- Tỉ lệ thuận với hằng số của cách tử, tiêu cự của buồng ảnh, và số bậc của phổ cách tử, và

- Thay đổi trong quan hệ tỉ lệ nghịch với cos của góc phản xạ của tia sáng. Ví dụ từ công thức trên chúng ta có:

+ Nếu m = 1 thì $d\beta/d\lambda = (1.k.f_2)/\cos\beta$;

+ Nếu m = 2 thì $d\beta/d\lambda = (2.k.f_2)/\cos\beta$;

+ Nếu m = 3 thì $d\beta/d\lambda = (3.k.f_2)/\cos\beta$;

Nghĩa là độ dài tán sắc ở bậc thứ m thì cũng gấp m lần độ tán sắc dài ở bậc 1 (công thức 3.34).

Nhưng trong thực tế, để dễ so sánh, người ta cũng dùng giá trị nghịch đảo của đại lượng nói trên, như quy ước trong máy quang phổ lăng kính. Như vậy chúng ta sẽ có:

$$\frac{1}{D_{dm}} = \frac{\cos\beta}{m.k.f_2} \qquad (3.37)$$

Công thức (3.37) này là độ tán sắc dài nghịch đảo của máy quang phổ cách tử ở bậc thứ m và tại điểm chính giữa của vùng phổ. Còn độ tán sắc dài tại một điểm X nào đó cách tnm kính ảnh một khoảng x sẽ được tính theo công thức:

$$D_{dm} = D_{dm} \pm 0{,}00016.\frac{\lambda}{10^3} x \qquad (3.38)$$

Từ biểu thức này ta thấy độ tán sắc dài của máy quang phổ cách tử hầu như phụ thuộc rất ít vào độ dài sóng của tia sáng (bảng 3.2). Công thức trên nhận dấu (-) khi đi từ tnm kính ảnh theo chiều độ dài sóng tăng dần và nhận dấu (+) theo chiều ngược lại.

Bảng 3.2

So sánh độ tán sắc của hai máy

Vùng phổ (Â)	Độ tán sắc dài nghịch đảo trong máy	
	Cách tử PGS-2, bậc 1	Lăng kính q 24
2000	7,390 Â/mm	4,00 Â/mm
2500	7,380 -	7,80 -
3000	7,370 -	13,00 -
3500	7,356 -	18,00 -
4000	7,340 -	31,00 -

3. Năng suất phán giải

Năng suất phân giải R của một máy quang phổ cách tử được định nghĩa như sau:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda}$$

Với $d\lambda = (\lambda_2 - \lambda_1)$, $\lambda = (\lambda_2 - \lambda_1)/2$ và được tính theo công thức sau:

$$R = \frac{\lambda}{d\beta}.\frac{d\beta}{d\lambda}$$

hay là

$$R = m.k.L$$

Như vậy, rõ ràng năng suất phân giải một máy quang phổ cách tử tỉ lệ thuận với:

- Hằng số k của cách tử, nghĩa là k lớn thì độ tán sắc lớn

- Chiều dài của cách tử L, và

- Số bậc phổ của cách tử, m. Bậc phổ cao thì độ phân giải cao.

Do đó, muốn tăng khả năng phân giải của một máy quang phổ cách tử phải sử dụng những cách tử có hằng số k lớn và chiều dài L lớn. Nhưng việc tăng chiều dài L chỉ có giới hạn (dài nhất là 15 cm). Nên chủ yếu là tăng hằng số k của cách tử, nghĩa là phải chế tạo những cách tử có nhiều vạch trên 1 mm độ dài. Đồng thời phải sử dụng phổ ở những bậc cao, như bậc m=2. Song ở các bậc cao của phổ thì cường độ vạch phổ lại nhỏ. Ví dụ: ứng với cách tử có k bằng 1800, thì trong vùng sóng 3000 Â hai

vạch phổ λ_1 và λ_2 khác nhau một giá trị $\Delta\lambda$ sau đây sẽ được phân li thành từng vạch riêng biệt:

Nếu m = 1, ta sẽ có Δ_λ = 0,02 Â,

- Nếu m = 2, ta sẽ có Δ_λ = 0,01 Â,

- Nếu m = 4, ta sẽ có Δ_λ = 0,005 Â,

Nghĩa là ở bậc m=1, hai vạch λ_1 và λ_2 muốn tách thành hai vạch rõ ràng thì phải khác nhau một giá trị độ dài sóng tối thiểu là 0,02 Â. Khi đó ở bậc 2, hai vạch này chỉ cần khác nhau một giá trị Δ_λ = 0,01 Â là đã tách thành hai vạch riêng biệt. Nhưng trong thực tế người ta ít dùng phổ bậc cao của cách tử. Người ta thường hay dùng phổ bậc I và bậc II, vì đến 70% năng lượng là tập trung ở bậc I. Cho nên trong thực tế hiện nay người ta dùng những cách tử có hằng số k rất lớn (k:2400-3600) để chế tạo những máy quang phổ có khả năng phân giải cao. Hình 3.1a, b là sơ đồ quang học của một số k máy phổ cách tử.

3.3 Vùng làm việc của máy quang phổ

Đây cũng là một đai lượng để đánh giá một máy quang phổ.

Do tính chất quang học của vật liệu dùng để chế tạo hệ tán sắc là trong suốt và đồng nhất trong một miền nhất định, nên mỗi máy quang phổ chỉ có thể thu, phân li và ghi nhận được một vùng sóng nhất định của toàn bộ giải phổ quang học. Vùng phổ này được gọi là vùng làm việc của một máy quang phổ. Vùng phổ làm việc của máy quang phổ lăng kính là do độ trong suốt và tính chất của vật liệu làm lăng kính quyết định và phụ thuộc vào cách bố trí (cấu tạo) của máy quang phổ ấy. Ví dụ: Các máy quang phổ lăng kính thạch anh thường có vùng phổ làm việc là miền tử ngoại gần (2000-4000 Â). Các máy quang phổ lăng kính thuỷ tinh có vùng làm việc là miền khả kiến (3600-7800 Â), vì thạch anh chỉ trong suốt trong vùng tử ngoại; còn thủy tinh tại trong suốt trong vùng khả kiến (nhìn thấy). Máy quang phổ cách tử thường có vùng làm việc rộng hơn máy quang phổ lăng kính. Vùng làm việc của một máy quang phổ cách tử là cấu tạo, tính chất, độ dài sóng blanz λb) và số bậc của cách tử quyết định. Nói chung, máy quang phổ cách tử thường có vùng làm việc rộng hơn máy quang phổ lăng kính.

Ví dụ: Với máy quang phổ cách tử PGS-2 lắp cách tử có k:650 và λb = 2700 Â, có vùng làm việc là: ở bậc 1: 2000 - 7800 Â và ở bậc 2: 2000 - 4000 Â...

Như vậy, với máy cách tử thì vùng làm việc ở bậc phổ thứ m hẹp hơn bậc 1 là m lần, nghĩa là chúng ta luôn luôn có:

$$\Delta\lambda_m = \Delta\lambda_1/m$$

Vùng làm việc của một máy quang phổ có liên quan chặt chẽ đến độ dài của cả dải phổ mà nó thu được. Các máy có độ tán sắc càng lớn thì độ dài của dải phổ đó càng lớn. Vì thế ở những máy quang phổ có độ tán sắc lớn, với một tấm kính ảnh có

độ dài nhất định (ví dụ 24 hay 30 cm), chúng ta chỉ có thể ghi được một phần của vùng phổ làm việc của máy đó. Từ thực tế đó, trong các máy quang phổ có độ tán sắc lớn người ta phải có bộ phận quay cách tử để hướng phần phổ cần nghiên cứu vào kính ảnh, nghĩa là vùng phổ làm việc của máy đó cần phải được ghi lên nhiều tấm kính. Ví dụ: Với máy Q 24 vùng phổ làm việc của nó chỉ cần ghi trên một tấm kính ảnh dài 24 cm. Khi đó vùng phổ này ở máy PGS-2 ta phải cần hai tấm kính 24 cm mới có thể ghi hết được với phổ bậc I.

3.4 Trang bị của hệ thống máy quang phổ phát xạ

Từ những nghiên cứu đã được đề cập ở trên, chúng ta có thể minh họa tóm tắt trang bị của một hệ thống máy quang phổ phát xạ gồm những phần sau đây:

1. Trang bị chính, cơ bản tối thiểu: Gồm ba phần

- Nguồn cung cấp năng lượng để hóa hơi mẫu, nguyên tử hóa và kích thích đám hơi đó phát xạ. Đó là ngọn lửa đèn khí, hồ quang điện, tia lửa điện, ICP.

- Máy quang phổ có nhiệm vụ thu, phân li và ghi lại vùng phổ cần nghiên cứu.

- Như các máy quang phổ lăng kính Q-24, ISP-28, ISP-30, KSAI,... và các máy cách tử PGS-2, D∅-3, D∅-13.

- Các trang bị đánh giá định tính (máy chiếu phổ) và định lượng (máy đo độ đen).

2. Hệ trang bị hoàn chỉnh, có thêm:

+ Bộ phận tự động dẫn mẫu vào buồng đo, pha loãng tự động.

+ Hệ máy tính và phần chương trình điều khiển, xử lí kết quả đo.

3. Trang bị phụ thêm, Còn có:

+ Hệ thống chiếu sáng khe máy quang phổ. Nó là một hệ thống thấu kính để hội tụ và hướng chùm sáng phát xạ của mẫu phân tích vào máy quang phổ với hiệu suất cao và phù hợp cho từng mục đích phân tích.

+ Các lọc sáng và chắn sáng có nhiệm vụ chọn và đưa vùng phổ cần thiết vào khe máy quang phổ ở cường độ và phạm vi nhất định theo yêu cầu của phép phân tích.

Tất nhiên các thứ phụ trợ này có thể không có cũng được.

3.5 Trang bị phát hiện và thu nhận phổ

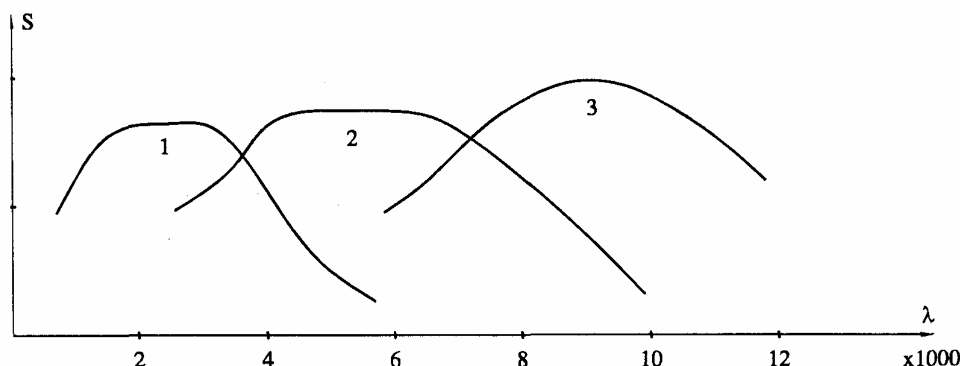
Cho đến nay, để thu nhận phổ phát xạ của vật mẫu có hai loại trang bị. Đó là loại:

1. Kính ảnh hay phim ảnh (kỹ thuật cổ điển) và 2. Các loại nhân quang điện kiểu ống (photomultiplier tube detector), hiện nay là các mảng giọt (diode array).

3.5.1 Kính ảnh quang phổ

Kính ảnh quang phổ có nhiều loại, nhưng về cấu tạo, nó gồm hai phần: Phần đế và phần lớp nhũ tương bắt ánh sáng. Đế là tấm thủy tinh trong suốt và đồng nhất, có độ dầy đều đặn, thường từ 1 đến 2 mm, diện tích 6 x 12 cm, 9 *x* 24 cm hay 9 x 30 cm.

Lớp nhũ tương bắt ánh sán là lớp gêlatin có độ dầy từ 0,1 đến 0,05 mm, nhưng phải đồng nhất và đều đặn trên mặt tấm đế thủy tinh. Lớp gêlatin này có chứa các hạt AgBr mịn. Độ nhạy của kính ảnh phụ thuộc vào các hạt AgBr trong lớp gêlatin này. Độ nhạy là một thông số đặc trưng cho mỗi loại kính ảnh và mỗi loại kính ảnh cũng chỉ nhạy trong một vùng phổ nhất định (hình 3.9). Đặc trưng này do quá trình sản xuất quyết định, theo loại nguyên vật liệu và thành phần của chúng, cũng như điều kiện chế tạo kính ảnh. Vì thế mỗi loại có độ nhạy khác nhau trong các vùng phổ khác nhau.



Hình 3.9

Độ nhạy phổ của các loại kính ảnh

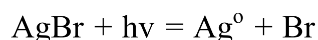
(1): Vùng 1800-4000 Å, (2): Vùng 3600-7800 Å và (3): Vùng 7000-10000 Å.

Thông thường kính ảnh có độ nhạy cao thường có ảnh hưởng đến độ phân giải của vạch phổ, vì các kính ảnh nhạy chương có hạt AgBr kích thích lớn. Do đó, để tăng độ nhạy của kính ảnh người ta thường thêm vào một chất kích hoạt quang học, để vẫn dùng lớp nhũ tương có hạt AgBr kích thước nhỏ mà kính ảnh đạt được độ nhạy cao.

Khi ta chiếu chùm sáng cường độ I lên tấm kính ảnh thì chỗ bị ánh sáng tác dụng vào sẽ hóa đen. Nếu gọi độ đen tại điểm bị ánh sáng tác dụng vào là S, thì ta có:.

$$S = \gamma \log I$$

Ở đây γ là hệ số nhũ tương (tương phản) của kính ảnh, và chính cấu tạo và bản chất của lớp gêlatin quyết định hệ số nhũ tương γ. Hệ số γ này cũng phụ thuộc vào độ dài sóng λ của vạch phổ, nhưng rất khác nhau trong mỗi vùng phổ (hình 3.10a). Khi bị ánh sáng tác dụng thì cứ một lượng tử sáng hv sẽ giải phóng ra một hạt Ag kim loại theo phản ứng sau:



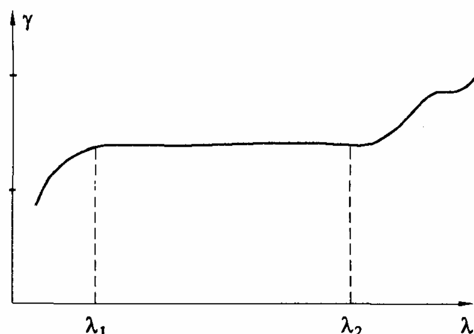
$$AgBr + hv = Ag^{o} + Br$$

Các hạt Ag nguyên tử tự do này nằm ẩn tàng trong lớp gêlatin ta chưa nhìn thấy.

Vì thế, muốn có ảnh thực và giữ lại được chúng ta phải xử lí kính ảnh đã được ánh sáng tác dụng qua dung dịch hiện hình và dung dịch định hình. Sau đây là thành phần của các dung dịch đó.

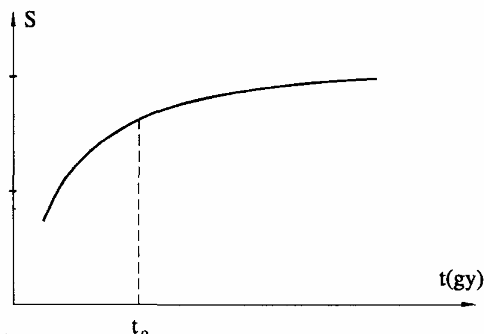
Dung dịch hiện và dung dịch hãm kính ảnh

Dung dịch hiện hình	Dung dịch định hình
1. Mentol: 1g. 2. Natri sunfit khan: 26g. 3. Hydroqu Ione: 5g. 4. Natri cacbonat khan: 20g.	1. Natri thiosunphat: 250g. 2. Natri cacbonat khan: 25g. 3. CH_3COOH 99%: 8,5 mm. Pha trong một lít.



Hình 3.10a

Sự phụ thuộc của hệ số γ và λ.



Hình 3.10b

Quan hệ giữa độ đen S và thời gian hiện t.

Ngoài độ nhạy, thời gian chiếu sáng cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến độ đen của vạch phổ. Nói chung, chiếu sáng càng lâu thì độ đen càng lớn. Song, tất nhiên cũng chỉ trong một thời gian nhất định phù hợp. Còn nhiều hơn nữa thì chỉ làm giảm độ phân giải của vạch phổ, vì ở thời gian quá dài sẽ làm mở rộng chiều ngang của vạch phổ mà không làm tăng độ đen S vạch phổ.

Thời gian hiện cũng ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ. Mối quan hệ này có thấy trong hình 3.10b.

Nói chung, với nhiều loại kính ảnh, thời gian hiện phù hợp là từ 2 đến 4 phút và thời gian hãm (định hình) là từ 4 đến 8 phút. Nhiệt độ thích hợp là từ 18 đến 20^{0C}.

3.5.2 Đo độ đen S_λ của vạch phổ trên kính ảnh

Nếu chiếu chùm sáng cường độ I_o vào kính ảnh thì chỗ có vạch phổ và không có vạch phổ, chùm sáng đi qua sẽ có cường độ là I và I_o. Do đó độ đen của vạch phổ sẽ là:

$$S = \log(I_o/I)$$

hay $$S = \log(a_o/a)$$

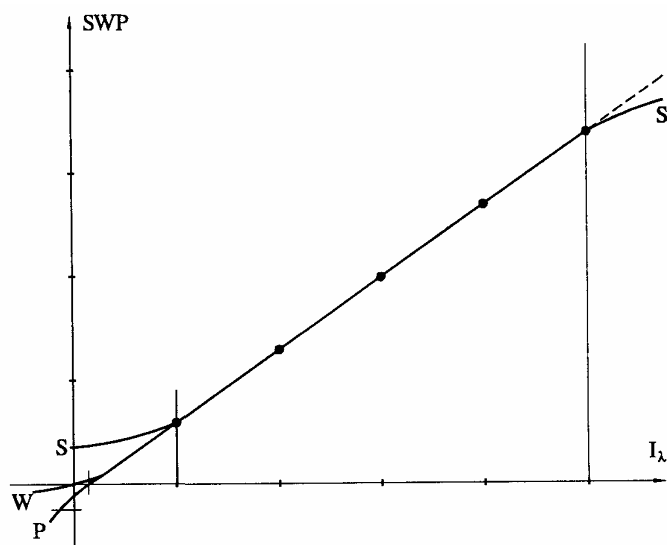
Trong đó a_o và a là độ lệch của điện kế ứng với chùm sáng cường độ I_o và I. Do đó, thang đo độ đen S chỉ có giá trị từ 0 - 2. Nhưng vùng độ đen vừa phải (vùng mà mối quan hệ giữa S và C là tuyến tính) chỉ nằm trong khoảng từ 0,3 - 1,7 (hình 3.11). Còn khi S nhỏ hơn 0,3 là vùng non, khi S lớn hơn 1,7 là vùng già. Trong 2 vùng này kết quả đo là không chính xác. Vì thế phải chọn điều kiện ghi phổ phù hợp để độ đen

của vạch cần đo rơi vào vùng tuyến tính (0,3 - l,7).

Nhưng trong phân tích lượng vết thì độ đen của vạch phổ lại có thể nhỏ hơn 0,3 đơn vị S. Vì thế người ta đã mở rộng thang đo độ đen S về phía cường độ nhỏ. Ở đây có 2 cách biến đổi độ đen của vạch phổ, và tương ứng nó là hai thang đo mới W và P.

Theo thang W thì độ đen vạch phổ được tính theo công thức:

$$W = \log.(\frac{a_o}{a} - 1)$$



Hình 3.11

Quan hệ giữa 3 khái niệm độ đen S, W và P

Và theo thang P thì độ đen vạch phổ lại được tính theo công thức:

$$P = \frac{S + W}{2}$$

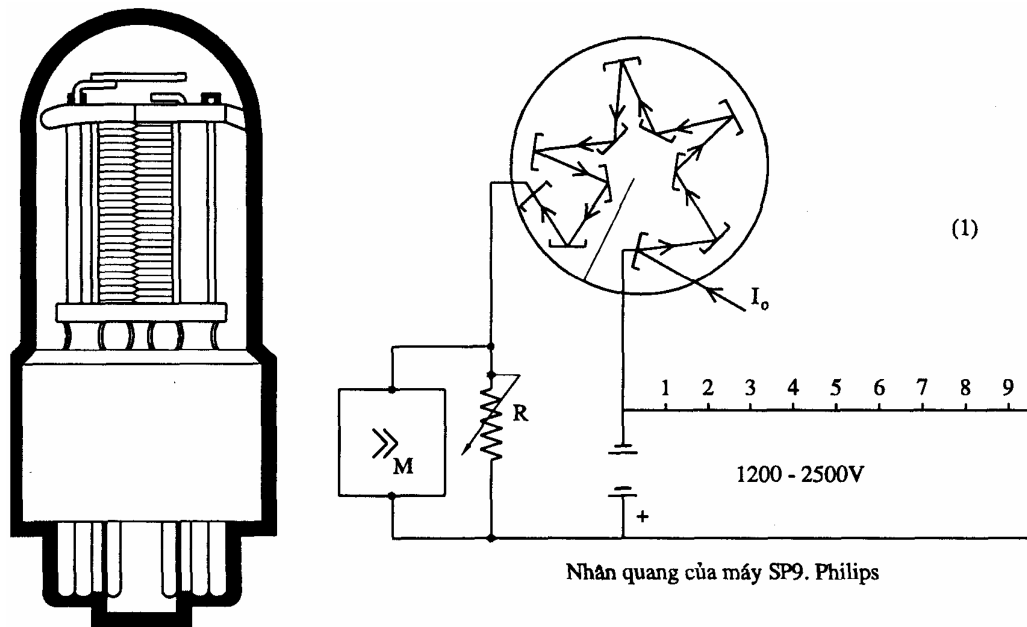
Do thực tế đó nên hiện nay các máy đo độ đen đều có đủ cả ba thang đo độ đen S, W và P. Với thang W độ đen có thể mở rộng được đến 0,1. Còn với thang P thì có thể đến giá trị -0,3 đơn vị S. V thế trong phân tích lượng vết người ta hay dùng thang P. Tất nhiên từ các giá trị của P người ta cũng dễ dàng tìm được các giá trị của S hay W tương ứng, nhờ một bảng chuyển đổi độ đen đã có sẵn (xem phụ lục).

3.5.3 Ống nhân quang điện (Photomultiplier tubes)

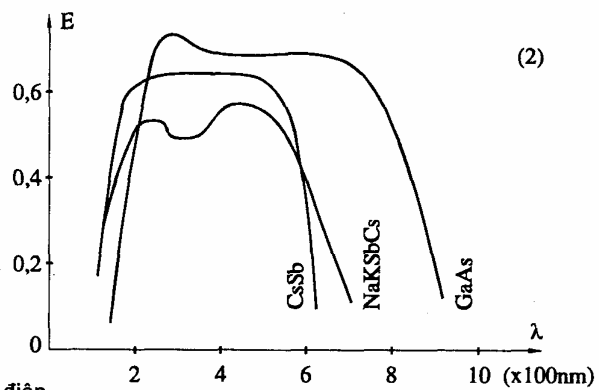
Trong các máy quang phổ hiện nay, người ta có thể phát hiện và đo trực tiếp cường độ của các vạch phổ bằng các nhân quang điện, mà không cần ghi phổ lên kính ảnh. Do đó loại trừ được sai số do kính ảnh gây ra.

Nhân quang điện kiểu ống hay detector tubes là một loại dụng cụ quang học để thu nhận và phát hiện tín hiệu quang học (tức là đo cường độ chùm sáng) theo hiệu ứng quang điện của nó. Với sự phát triển của khoa học và kĩ thuật, ngày nay người ta đã chế tạo được nhiều loại nhân quang điện kiểu ống (photomultiplier tubes) để thu nhận tín hiệu quang học và khuếch đại lên hàng ngàn, đến hàng triệu lần, làm cho các máy quang phổ có thể phân tích được nhiều nguyên tố ở nồng độ rất nhỏ (từ µg đến ng). Hình 3.12 là sơ đồ nguyên tắc cấu tạo của nhân quang điện và vùng phổ làm việc của nó. Nhân quang điện là một dụng cụ vạn năng để thu nhận tín hiệu quang học. Nó có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Vùng phổ làm việc của nhiều loại nhân quang điện thường là từ 190 đến 900 nm, cho vùng phổ tử ngoại và khả kiến. Tất nhiên, vùng phổ

làm việc của một loại nhân quang điện phụ thuộc vào bản chất kim loại dùng để chế tạo bản catot của nhân quang điện (hình 3.12). Các kim loại để chế tạo catot của nhân quang điện kiểu này thường là Na-Cs-K-Li-Sb. Hệ số khuếch đại của các nhân quang điện thường là từ 10^{+5} đến 10^{+6}, đôi khi có thể đến 10^{+7} lần.



Nguyên tắc cấu tạo của nhân quang điện kiểu ống

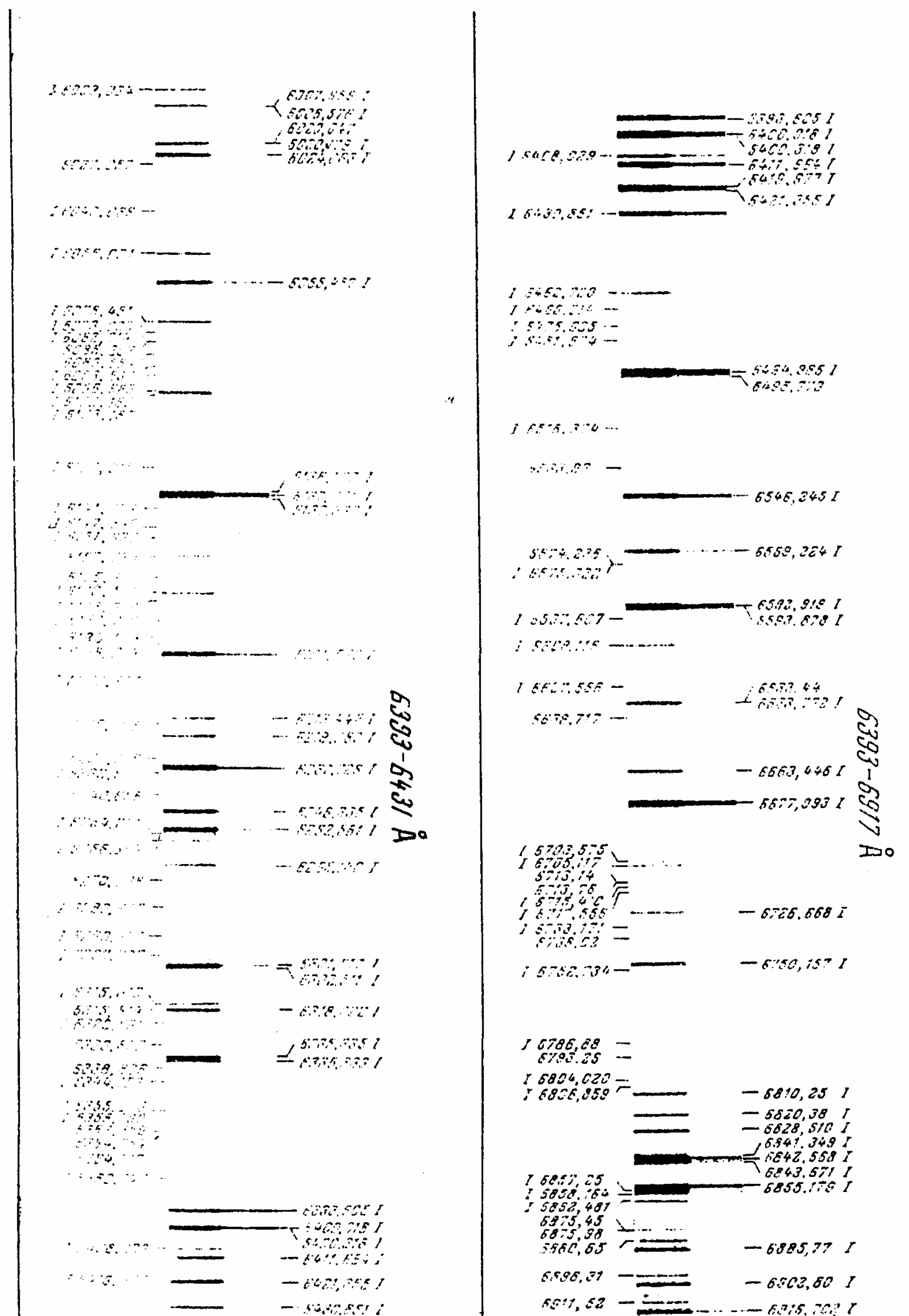


Hình 3.12

Cấu tạo của nhân quang điện

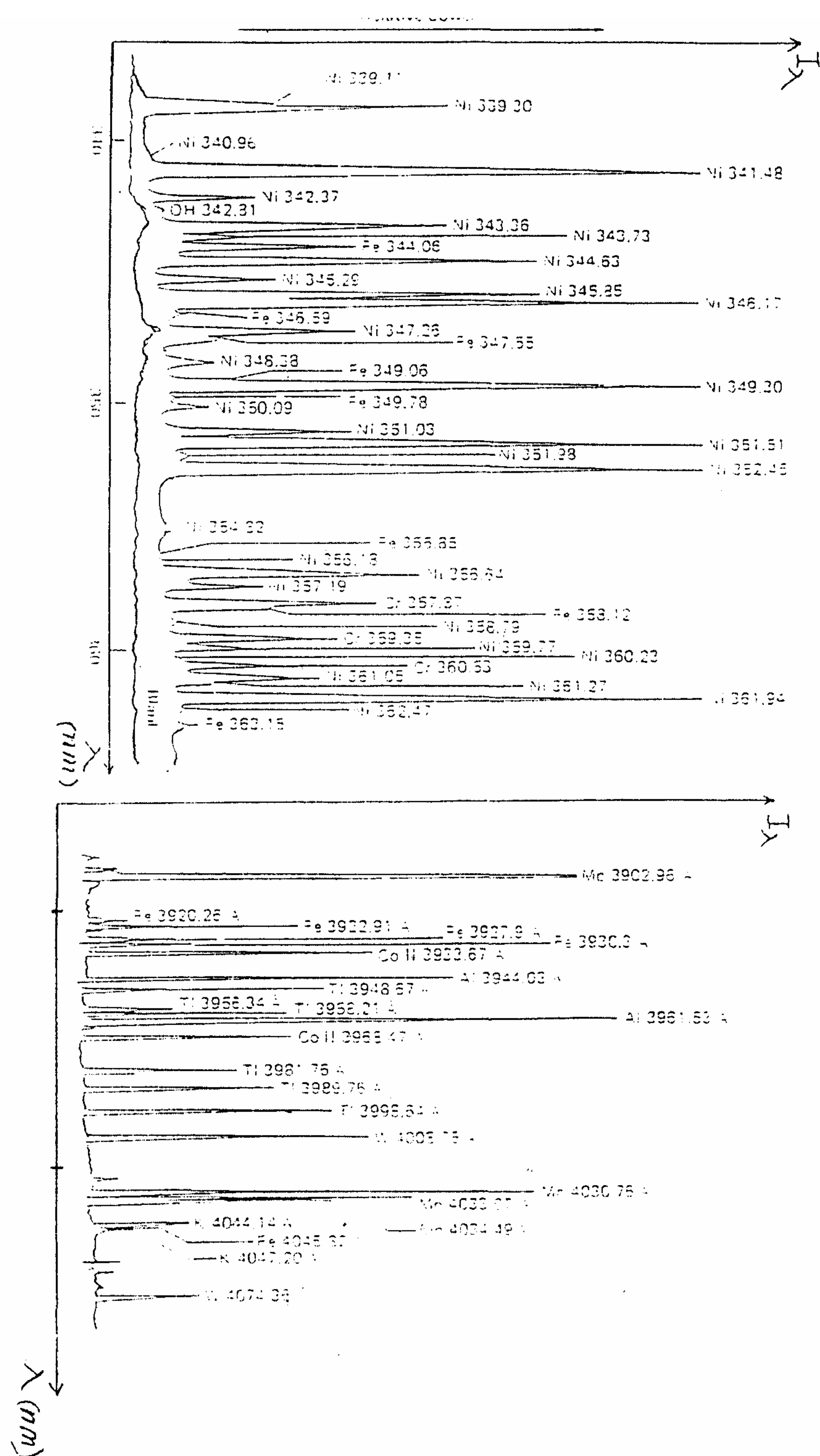
(1) Nhân quang điện;

(2) Vùng phổ làm việc của nhân quang điện.



Hình 3.13

Một đoạn phổ ghi trên kính ảnh



Hình 3.14

Một đoạn phổ ghi trên băng giấy

Phổ ICP–AES của Al, Cr, Fe, Ni (200 ppm) ghi trên giấy)

Chương 4
CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TRONG AES

4.1 Khái quát chung

Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử là rất đa dạng và phức tạp, có khi xuất hiện và cũng có khi không xuất hiện, có ảnh hưởng hay không có là tùy thuộc vào thành phần của mẫu phân tích và chất nền (matrix). Nhưng để nghiên cứu một cách toàn diện, chúng ta điểm qua tất cả các yếu tố ảnh hưởng có thể có trong phép đo này. Các yếu tố đó có thể được chia thành 6 nhóm như sau:

Nhóm 1. Các thông số của hệ máy đo phổ. Các thông số này cần được khảo sát và chọn cho từng trường hợp cụ thể. Thực hiện công việc này chính là quá trình tối ưu hóa các thông số của máy đo cho một đối tượng phân tích.

Nhóm 2. Các điều kiện hóa hơi, nguyên từ hóa mẫu và kích thích phổ. Các yếu tố này thể hiện rất khác nhau tùy thuộc vào kĩ thuật được chọn để thực hiện quá trình hóa hơi, nguyên tử hóa, kích thích phổ và nó đã được nghiên cứu kĩ trong chương 2.

Nhóm 3. Kĩ thuật và phương pháp được chọn để xử lí mẫu. Trong công việc này nếu làm không cẩn thận sẽ có thể làm mất hay làm nhiễm bẩn thêm nguyên tố phân tích vào mẫu. Do đó kết quả phân tích thu được sẽ không đúng với thực tế của mẫu. Vì thế, với mỗi một loại mẫu ta phải nghiên cứu và phải chọn một quy trình xử lí phù hợp nhất, để có được đúng thành phần của mẫu và không làm nhiễm bẩn mẫu. Vấn đề này sẽ được nghiên cứu trong một chương riêng.

Nhóm 4. Các ảnh hưởng về phổ.

Nhóm 5. Các yếu tố ảnh hưởng vật lí.

Nhóm 6. Các yếu tố hóa học.

Trong chương này chúng ta sẽ nghiên cứu kĩ các yếu tố thuộc các nhóm 4, 5 và 6.

4.2 Một số ảnh hưởng trong phép đo AES

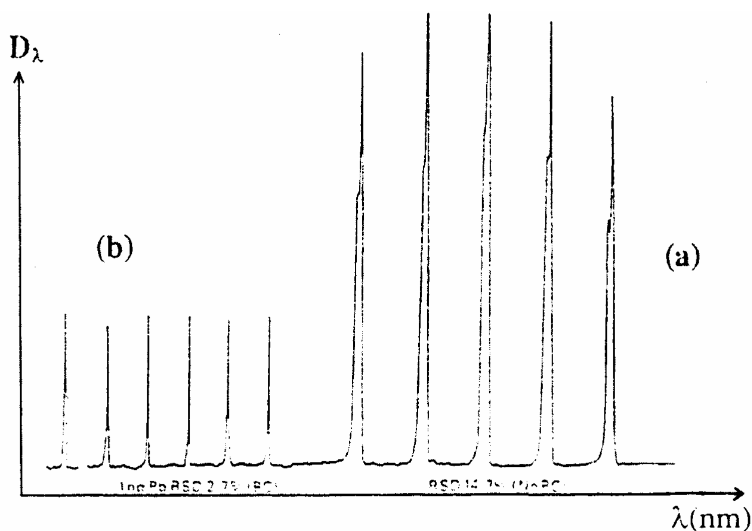
4.2.1 Các yếu tố về phổ

4.2.1.1 Sự phát xạ phổ nền

Yếu tố này có trường hợp xuất hiện rõ ràng, nhưng cũng nhiều trường hợp không xuất hiện. Điều này phụ thuộc vào vùng phổ và vạch phổ được chọn để đo nằm trong vùng phổ nào. Nói chung, trong vùng khả kiến thì yếu tố này thể hiện rõ ràng, còn trong vùng tử ngoại ảnh hưởng này ít xuất hiện, vì phổ nền trong vùng tử ngoại thường yếu. Hơn nữa, sự phát xạ nền còn phụ thuộc rất nhiều vào thành phần của mẫu phân

tích, đặc biệt là matrix của mẫu, nghĩa là nguyên tố cơ sở của mẫu, và nguồn năng lượng kích thích phổ.

Ví dụ: Khi xác định Pb trong mẫu sinh học bằng phép đo ngọn lửa thì sự hấp thụ nền là không đáng kể. Nhưng khi xác định Pb trong nước biển (nền 2,9% NaCl) thì ảnh hưởng này lại là vô cùng lớn và bắt buộc phải bổ chính để loại trừ (hình 4.1). Do đó, trong mỗi trường hợp cụ thể phải xem xét để tìm biện loại trừ. Để loại trừ phổ nền, ngày nay người ta lắp thêm vào máy quang phổ nguyên tử hệ thống bổ chính nền. Hoặc đưa vào mẫu các chất làm giảm sự phát xạ nền.



Hình 4.1

Ảnh hưởng của sự phát xạ phổ nền

a) Không bổ chính nền; b) Có bổ chính nền.

4.2.1.2 Sự chen lấn của các vạch phổ gần nhau

Yếu tố này thường thấy khi các nguyên tố thứ ba ở trong mẫu phân tích có nồng độ lớn và đó thường là nguyên tố cơ sở của mẫu. Tuy nguyên tố này có các vạch phổ không nhạy, nhưng do nồng độ lớn, nên các vạch này vẫn xuất hiện với độ rộng lớn, nếu nó lại nằm cạnh các vạch phân tích (bảng 4.1), thì các vạch phổ này sẽ chen lấn các vạch phân tích, làm cho việc đo cường độ vạch phổ phân tích rất khó khăn và thiếu chính xác, nhất là đối với các máy có độ phân giải không cao. Vì thế trong mỗi mục đích phân tích cụ thể cần phải nghiên cứu và chọn những vạch phân tích phù hợp để loại trừ sự chen lấn của các vạch phổ của nguyên tố khác. Nếu bằng cách này mà không loại trừ được ảnh hưởng thì bắt buộc phải tách bỏ bớt nguyên tố có vạch phổ chen lấn ra khỏi mẫu phân tích trong một chừng mực nhất định, để các vạch chen lấn không xuất hiện nữa. Tất nhiên việc này là hãn hữu.

Bảng 4.1

Sự chen lấn và sự trùng vạch của các nguyên tố

Nguyên tố và vạch phân tích (nm)	Nguyên tố có vạch chen lấn	
	Vạch chen lấn	Nồng độ xuất hiện nguyên tố chen lấn (ppm)
Al-308,215	V- 308,211	>800
Cu-324,754	Eu-324,753	>254
Fe-271,903	Pt-271,904	>054
Pr-411,848	Fe-411,854	>050
Mn-403,307	Ga-403,298	>025
Zn-213,856	Fe-213,850	>200

4.2.1:3 Sự bức xạ của các hạt rắn

Trong môi trường phát xạ, đặc biệt là trong ngọn lửa đèn khí, hồ quang, nhiều khi còn có chứa cả các hạt rắn rất nhỏ li ti của vật chất mẫu chưa bị hóa hơi và nguyên tử hóa, hay các hạt muội cacbon của nhiên liệu chưa được đốt cháy hoàn toàn. Các hạt loại này thường có ở lớp vỏ của ngọn lửa và nó cũng bị kích thích phát xạ ra phổ nền, do đó cũng gây khó khăn cho việc quan sát hay đo cường độ vạch phổ phân tích. Yếu tố này thể hiện rất rõ khi chọn không đúng chiều cao của đèn nguyên tử hóa mẫu và các điều kiện của nguồn kích thích phổ không phù hợp.

4.2.2 Các yếu tố vật lí

Thuộc về loại yếu tố vật lí này thường có:

4.2.2.1 Độ nhớt và sức căng bề mặt của dung dịch mẫu

Trong phép đo ICP-AES, hay với kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa, nếu mẫu là dung dịch, yếu tố này ảnh hưởng nhiều đến tốc độ dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa và hiệu suất aerosol hóa của mẫu và từ đó mà ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nói chung, tốc độ dẫn đường chuẩn phải có cùng nồng độ axit, loại axit và thành phần hóa học, vật lí của tất cả các nguyên tố khác, nhất là chất nền của mẫu. Yếu tố này thường thể hiện nhiều trong phép đo AES dùng nguồn ngọn lửa và hồ quang điện. Để loại trừ ảnh hưởng này chúng ta có thể dùng các biện pháp sau đây:

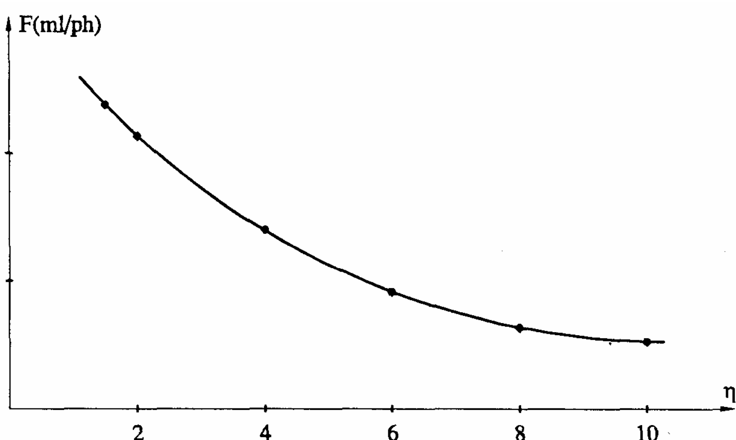
Chính sự khác nhau về nồng độ axit, loại axit, nồng độ chất nền của mẫu, thành phần của các chất có trong dung dịch mẫu, nguyên nhân gây ra khác nhau về độ nhớt của dung dịch mẫu. Vì thế trong mỗi quá trình phân tích một nguyên tố, nhất thiết phải đảm bảo sao cho mẫu phân tích và các mẫu đầu lậpmẫu tỉ lệ nghịch với độ nhớt của dung dịch mẫu (hình 4.2)..

- Đo và xác định theo phương pháp thêm tiêu chuẩn,

- Pha loãng mẫu bằng một dung môi hay một nền phù hợp,

- Thêm vào mẫu chất đệm có nồng độ đủ lớn,

- Dùng bơm để đẩy mẫu với một tốc độ xác định mà chúng ta mong muốn.



Hình 4.2

Ảnh hưởng của độ nhớt đến tốc độ dẫn mẫu

4.2.2.2 Sự Ion hóa của chất phân tích

- Nếu đo vạch phổ trung hòa của nguyên tử, đây là yếu tố vật lí thứ ba ảnh hưởng đến kết quả phân tích, vì quá trình Ion hóa làm giảm số nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích, do đó làm giảm cường độ vạch phổ phát xạ của nguyên tư trung hòa, khi nguyên tố phân tích bị Ion hóa càng nhiều. Nhưng mức độ bị Ion hóa của mỗi nguyên tố là khác nhau, và phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường phát xạ. Trong một điều kiện nhất định, nói chung các nguyên tố có thế Ion hóa càng thấp thì càng bị Ion hóa nhiều. Với một nguyên tố, khi nhiệt độ của môi trường phát xạ càng cao thì nguyên tố đó cũng bị Ion hóa nhiều hơn. Bảng 4.2 là một ví dụ về điều này.

Bảng 4.2

Mức độ Ion hóa của một số nguyên tố

N.tố	Thế Ion hóa(eV)	Số % bị Ion hóa ở nhiệt độ (^oC):		
		2000	3000	4000
Na	5,21	00,30	05,00	26,00
K	4,32	02,10	22,00	82,00
Rb	4,16	09,00	34,00	90,00
Cs	3,87	28,00	70,00	96,00
Mg	7,54	00,12	00,50	05,60
Ca	6,11	00,20	01,50	15,00
Sr	5,69	00,50	02,35	18,70
Ba	5,31	01,00	06,00	23,00

- Nhưng nếu đo vạch phổ Ion thì yếu tố này lại là cần thiết và ta phải chọn điều kiện để quá trình Ion hóa đạt hiệu suất cao và ổn định nhất, để có được nồng độ lớn của nguyên tố cần xác định (phân tích) cao nhất.

Thực tế cho thấy rằng, quá trình Ion hóa thường chỉ có ý nghĩa đối với các kim loại kiềm và sau đó là các kim loại kiềm thổ, còn đối với các nguyên tố khác sự Ion hóa là không đáng kể trong môi trường của ngọn lửa đèn khí và hồ quang điện. Để loại trừ sự Ion hóa một nguyên tố phân tích chúng ta có thể dùng các biện pháp sau đây:

+ Chọn điều kiện nguyên tử hóa có nhiệt độ thấp, mà trong điều kiện đó nguyên tố phân tích hầu như không bị Ion hóa.

+ Thêm vào mẫu phân tích một chất đệm cho sự Ion hóa. Đó là các muối halogen của các kim loại kiềm có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích với một nồng độ lớn phù hợp. Như vậy trong điều kiện đó nguyên tố phân tích sẽ không bị Ion hóa nữa.

4.2.2.3 Hiện tượng tự đảo (tự hấp thụ) của vạch phòng

Hiện tượng này thường xuất hiện trong vùng ngoài của plasma là rõ rệt nhất hay khi nồng độ chất phân tích lớn. Vì vùng này có nhiệt độ thấp, nên các nguyên tử của chất phân tích lại hấp thụ chính tia phát xạ mà các nguyên tử ở trong lõi của ngọn lửa sinh ra, vì thế làm mất bớt đi một phần cường độ phát xạ của chất phân tích. Điều này cũng góp phần giải thích tại sao ở nồng độ lớn thì mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ phát xạ $I_\lambda$và nồng độ C_x của chất là không còn tuyến tính nữa.

Trên đây là một số yếu tố vật lí có thể xuất hiện trong phép đo AES và có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nhưng mức độ xảy ra là rất khác nhau trong mỗi trường hợp cụ thể, có khi có, có khi không. Mức độ này xuất hiện lớn hay nhỏ phụ thuộc vào:

+ Nhiệt độ của plasma,

+ Các điều kiện của môi trường kích thích phổ phát xạ,

+ Tính chất của nguyên tố phân tích và hợp chất của nó,

+ Chất nền của mẫu và thành phần của mẫu phân tích.

Do đó cần phải xem xét để tìm biện pháp loại trừ khi chúng xuất hiện, theo từng loại mẫu cụ thể.

4.2.3 Các yếu tố hóa học

Trong phép đo phổ phát xạ nguyên tử các ảnh hưởng hóa học cũng rất đa dạng và phức tạp. Nó xuất hiện cũng rất khác nhau trong mỗi trường hợp cụ thể và cũng nhiều trường hợp không xuất hiện. Các ảnh hưởng hóa học thường có thể dẫn đến kết quả

theo bốn hướng sau đây:

- Làm giảm cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích, do sự tạo thành các hợp chất bền nhiệt, khó hóa hơi và khó nguyên tử hóa. Ví dụ như ảnh hưởng của các Ion silicat, sunfat, photphat, florua.

- Làm tăng cường độ của vạch phổ, do sự tạo thành các hợp chất dễ hóa hơi và dễ nguyên tử hóa, hay do hạn chế được ảnh hưởng của sự Ion hóa của nguyên tố phân tích. Đó chính là tác dụng của một số hợp chất, chủ yếu là muối halogen của kim loại kiềm và kiềm thổ hay lantan Clorua.

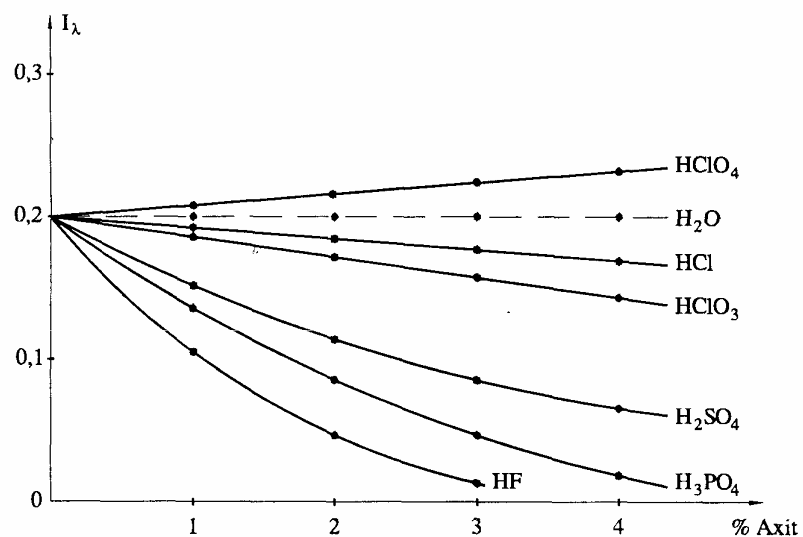
Sự tăng cường độ vạch phổ khi nguyên tố phân tích tồn tại trong nền của mẫu là những hợp chất dễ hóa hơi. Lúc đó các chất nền này có tác dụng như là một chất mang cho sự hóa hơi của nguyên tố phân tích và làm nó được hóa hơi với hiệu suất cao hơn. Sự giảm cường độ của vạch phổ khi nguyên tố phân tích tồn tại trong nền mẫu là những hợp chất bền nhiệt, khó hóa hơi. Lúc này các nguyên tố nền kìm hãm sự hóa hơi của nguyên tố phân tích. Các chất nền này thường là những hợp chất bền nhiệt của các nguyên tố, như Al, đất hiếm, silicat, v.v...

Vì thế việc nghiên cứu các ảnh hưởng hóa học được trình bày trong chương này có tính chất khái quát chung tất cả các loại có thể có để chúng ta lưu ý khi ứng dụng phép đo phổ phát xạ nguyên tử, với mục đích để biết và loại trừ các ảnh hưởng hóa học, nếu chúng xuất hiện. Các ảnh hưởng hóa học có thể được sắp xếp theo các loại sau đây:

4.2.3.1 Nồng độ axit và loại axit trong dung dịch mẫu

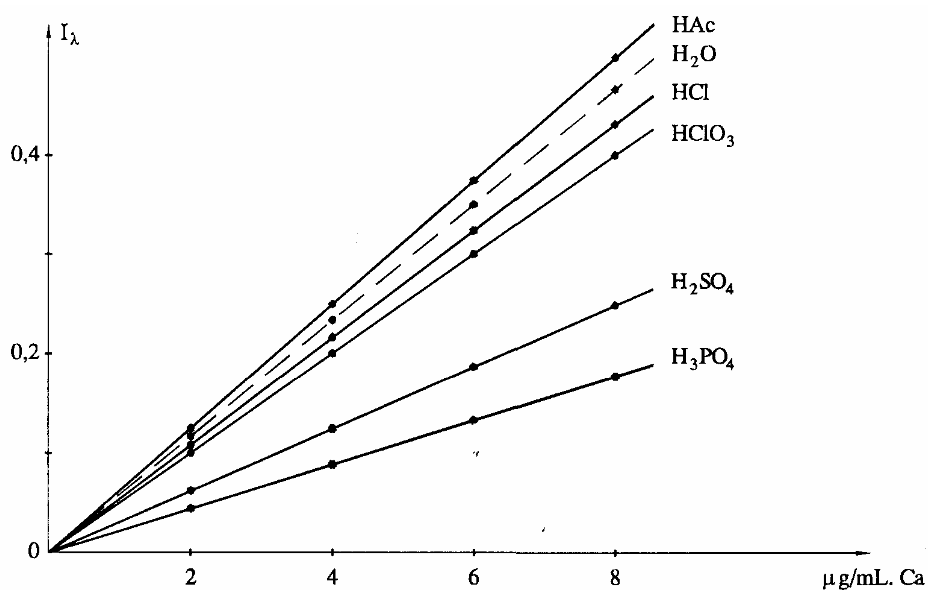
Nói chung nồng độ axit trong dung dịch mẫu luôn luôn có ảnh hưởng đến cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích và ảnh hưởng này thường gắn liền với loại Anion của axit. Các axit càng khó bay hơi thường càng làm giảm nhiều cường độ vạch phổ. Ngược lại, các axit dễ bay hơi gây ảnh hưởng nhỏ (hình 4.3). Điều này có thể thấy rõ ràng khi xác định Ca đo ở vạch phổ Ca-422,7 nm trong các môi trường của các axit $HClO_4$, CH_3COOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, HF với cùng một nồng độ là 2% (hình 4.4).

Nói chung, các axit làm giảm cường độ vạch phổ theo thứ tự: $HClO_4 < HCl < HNO_3 < H_2SO_4 < H_3PO_4 < HF$, nghĩa là axit $HClO_4$, HCl và HNO_3 gây ảnh hưởng nhỏ nhất. Chính vì thế trong thực tế phân tích của phép đo phổ phát xạ nguyên tử (AES) người ta thường dùng môi trường là axit HCl hai HNO_3 ở 1 hay 2%, vì ở nồng độ này ảnh hưởng của hai axit này là không đáng kể (nhỏ hơn 5%).



Hình 4.3

Khái quát về ảnh hưởng của nồng độ axit và loại axit đến cường độ vạch phổ



Hình 4.4

Ảnh hưởng của loại axit đến cường độ vạch phổ.
Ví dụ vạch phổ Ca - 422,7 nm trong phép đo F - AES (không khí + C_2H_2)

4.2.3.2 Về ảnh hưởng của các Cation khác trong mẫu

Dung dịch mẫu phân tích, ngoài nguyên tố cần xác định, còn chứa các nguyên tố khác. Các nguyên tố này tồn tại dưới dạng các Cation hay Anion tan trong dung dịch

mẫu. Các Ion này có thể làm tăng, cũng có thể làm giảm, hoặc cũng có thể không gây ảnh hưởng gì đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích. Khi có ảnh hưởng thì mức độ ảnh hưởng của mỗi Ion cũng rất khác nhau trong từng trường hợp cụ thể. Nhưng một cách tổng quát thì chúng ta có thể quy ảnh hưởng của các Cation theo 7 loại như trong hình 4.5 để dễ xem xét.

- Loại 1, khi nồng độ của Ion gây ảnh hưởng lớn hơn C_2 thì nó không làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích nữa, ảnh hưởng này được sử dụng để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích một nguyên tố, khi thêm vào mẫu nguyên tố ảnh hưởng có nồng độ lớn hơn C_2 (xem đường 1, hình 4.5).

- Loại 2, thì tại nồng độ Cl của nguyên tố gây ảnh hưởng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích đạt giá trị cực đại. Vì thế ảnh hưởng này cũng được dùng để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích. Nhưng phải giữ (khống chế) nồng độ của nguyên tố gây ảnh hưởng ở giá trị không đổi Cl (đường 2, hình 4.5).

- Loại 3. Trong trường hợp này cường độ vạch phổ giảm liên tục theo đường cong lồi khi nồng độ nguyên tố ảnh hưởng tăng dần đều (đường 3 trong hình 4.5).

- Loại 4. Các Cation chỉ gây ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích khi nồng độ của nó lớn hơn giá trị C_4. Do vậy, nếu nồng độ của các Cation đó ở trong mẫu nhỏ hơn giá trị C_4 thì không phải quan tnm đến tìm biện pháp loại trừ (đường 4, hình 4.5).

- Loại 5. Trong trường hợp này cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích lại bị giảm liên tục theo đường cong lõm, khi nồng độ Cation gây ảnh hưởng trong dung dịch mẫu tăng dần và ở đây nhất thiết phải tìm biện pháp loại trừ ảnh hưởng này (đường 5, hình 4.5).

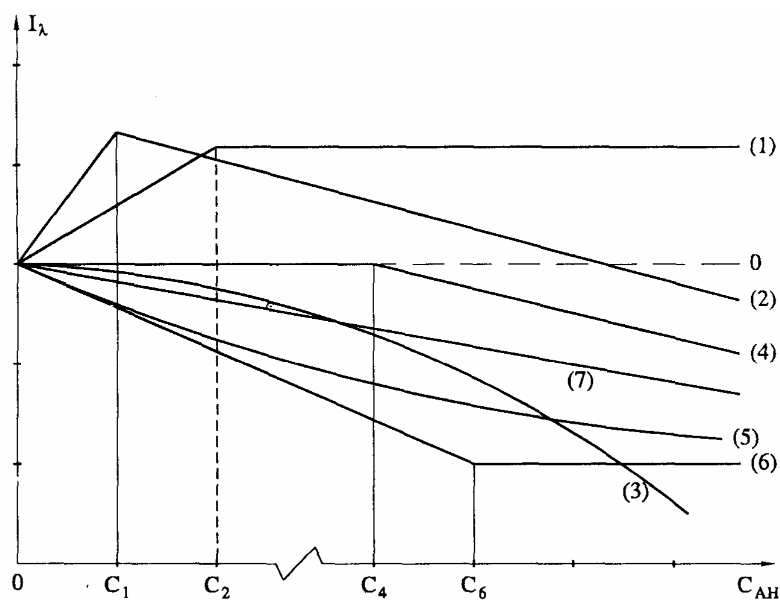
- Loại 6. Khi nồng độ của các Cation khác trong mẫu lớn hơn giá trị C_5 thì chúng không làm giảm cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích. Do đó nếu không tìm được biện pháp loại trừ phù hợp, thì chúng ta thêm vào mẫu Cation gây ảnh hưởng với nồng độ lớn hơn giá trị C_6, để đưa ảnh hưởng giảm thành một giá trị hằng số cho tất cả các mẫu phân tích và mẫu chuẩn. Như thế cũng loại bỏ được ảnh hưởng này. Nhưng tất nhiên là ta làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích đi một ít.

- Loại 7. Ở đây các Cation lạ làm giảm liên tục cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích theo chiều tăng dần nồng độ của nó một cách tuyến tính (đường 7, hình 4.5). Do đó cũng cần phải tìm biện pháp phù hợp để loại trừ ảnh hưởng này, hoặc giữ cho các Cation lạ có nồng độ nhất định và không đổi trong tất cả các mẫu chuẩn và các mẫu phân tích.

Ảnh hưởng của các Cation có trong mẫu đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích trong phép đo phổ nguyên tử cũng rất khác nhau. Ví dụ: Ion La(III) trong phép đo F-AAS là yếu tố để loại trừ ảnh hưởng của các Ion lạ có trong mẫu khi xác định Ca, Mg, Mn, Al, Fe. Nhưng chính La(III) lại là Ion ảnh hưởng và làm giảm cường

độ vạch phổ của chính Ca, Mg, Al, Fe rất lớn trong phép đo F-AES. Điều đó có nghĩa là mỗi Cation trong từng trường hợp cụ thể và trong mỗi phép đó lại có tác dụng khác nhau, mà chính nó trong phép đo này thì ảnh hưởng, nhưng trong phép đo khác lại không gây ảnh hưởng.

Như vậy, ảnh hưởng của các Cation đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích có thể có hiệu ứng dương, hiệu ứng nm và cũng có thể có hiệu ứng vừa nm vừa tương đối với một Ion, khi nó ở các nồng độ khác nhau. Để minh hoạ về ảnh hưởng của các Cation đối với vạch phổ của nguyên tố phân tích chúng ta có thể xem xét một số ví dụ trong các hình từ 4.6 - 4.8.



Hình 4.5

Khái quát về ảnh hưởng các ion kim loại

Để loại trừ ảnh hưởng của các Cation đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích chúng ta có thể sử dụng một số biện pháp sau đây hoặc riêng biệt, hoặc tổ hợp của chúng với nhau, tùy từng trường hợp cụ thể, ví dụ có thể:

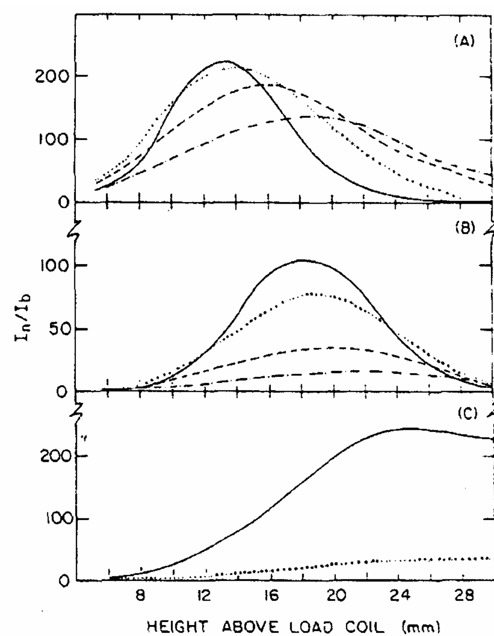
+ Thêm chất phụ gia để khử ảnh hưởng;

+ Thay đổi nền của mẫu để loại trừ ảnh hưởng;

+ Pha loãng mẫu bằng chất phụ gia để làm giảm thiểu ảnh hưởng,

+ Thay đổi điều kiện hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ;

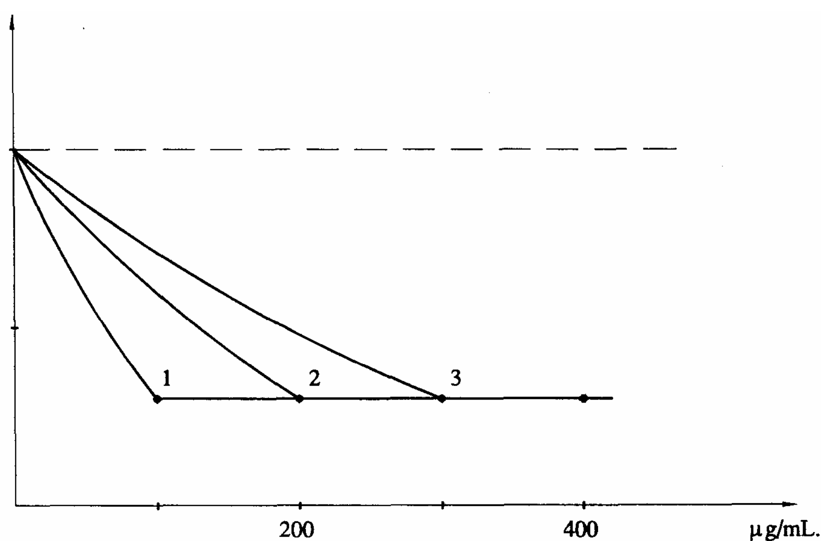
+ Thay đổi môi trường khí quyển kích thích phổ, dùng khí trơ argon, v.v...



Hình 4.6

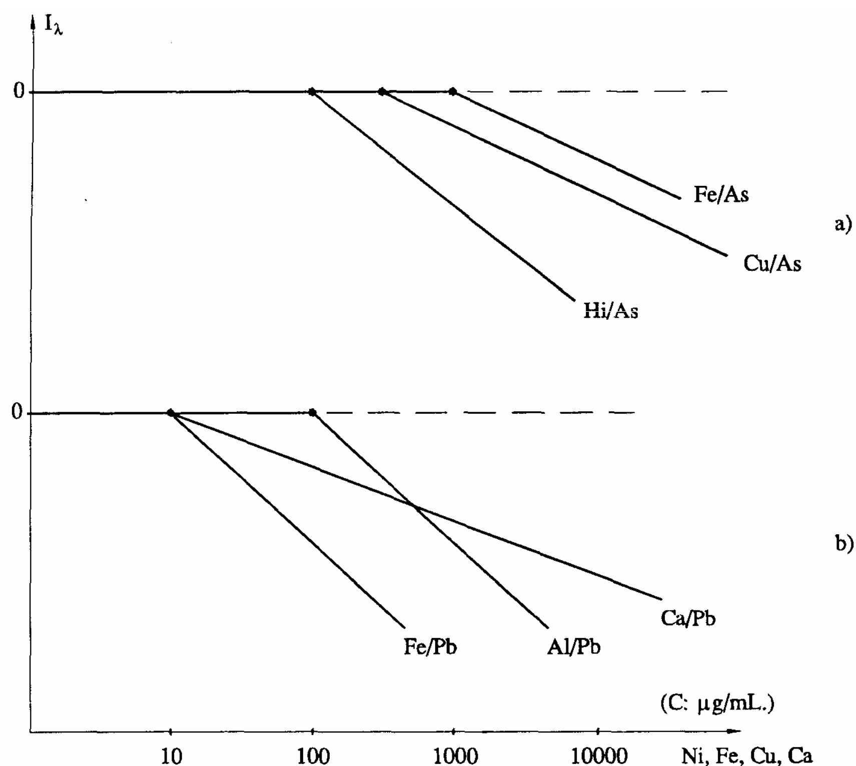
Ảnh hưởng của chiều cao đo đến cường độ vạch phổ

Nguyên tố phân tích: (A) - Fe, (B) - Ca, và (C) -Al



Hình 4.7

Ảnh hưởng của Ti đến Ba (1), Sr(2), và Ca (3)
(Ảnh hưởng loại 6)

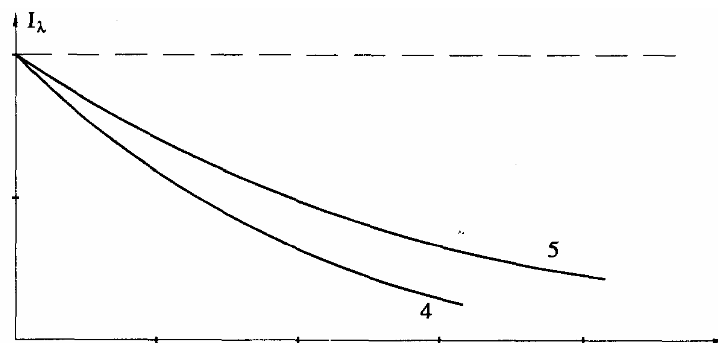


Hình 4.8a

Ảnh hưởng của loại 4

(a): Ảnh hưởng của Fe, Cu, Ni đến nguyên tố phân tích As.

(b): Ảnh hưởng của Al, Ca, Fe đến nguyên tố phân tích As.



Hình 4.8b

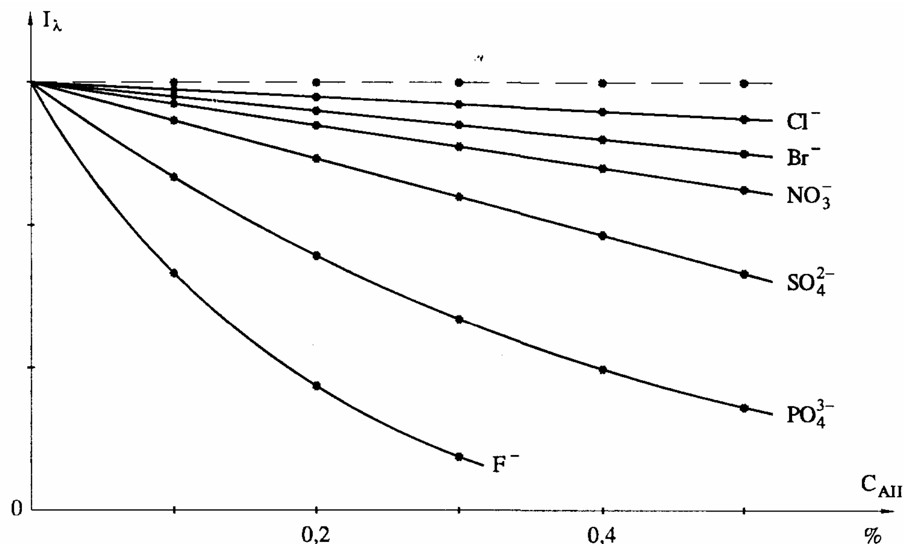
Ảnh hưởng của loại 5

Ảnh hưởng của Si đến Mg (đường 4) và Si đến Ca (đường 5)

4.2.3.3 Ảnh hưởng của các Anion

Cùng với các Cation, các Anion cũng ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích, và ảnh hưởng này cũng tương tự như ảnh hưởng của các loại axit. Nói chung, các Anion của các axit dễ bay hơi thường làm giảm ít cường độ vạch phổ. Chỉ riêng có hai Anion $ClO^{-}{}_4$ và CH_3CPPOO^{-}, là gây hiệu ứng dương (làm tăng), tức là làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích trong một số trường hợp ở một

vùng nồng độ nhất định. Các Anion khác thường gây hiệu ứng nm (làm giảm) theo thứ tự $Cl^-, ON_3, CO_3, SO_4, PO_4, SiO_3$. Trong đó Anion SiO_3có ảnh hưởng lớn nhất, còn ít nhất là hai Ion Cl^- và $NO^-{}_3$. Đồng thời khi nồng độ của các Anion tăng thì tác dụng ảnh hưởng cũng tăng theo (hình 4.9). Do thực tế đó nên trong mỗi phép đo phải giữ cho nồng độ của các Anion trong mẫu phân tích và mẫu chuẩn là như nhau và ở một giá trị nhất định không đổi. Mặt khác, cũng không nên chọn axit H_2SO_4 làm môi trường của mẫu cho phép đo AES mà chỉ nên dùng axit HCl hay HNO_3 với nồng độ dưới 2%.



Hình 4.9

Khái quát về ảnh hưởng của các anion

4.2.3.4 Thành phần nền của mẫu

Yếu tố ảnh hưởng này người ta quen gọi là *matrix effect.* Nhưng không phải lúc nào nó cũng xuất hiện, mà chỉ thấy trong một số trường hợp nhất định. Thông thường đó là các mẫu có chứa các nguyên tố nền ở dưới dạng các hợp chất bền nhiệt, khó bay hơi và khó nguyên tử hóa. Ví dụ: Khi xác định các tạp chất lượng vết trong các mẫu oxit đất hiếm, oxit kim loại kiềm thổ, oxit nhôm, oxit zircon, các mẫu muối NaCl, thì các nền này sẽ khử cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích; qua đó làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích. Trong nhiều trường hợp, yếu tố này làm giảm hàng chục lần, thậm chí có trường hợp làm giảm hàng trăm lần cường độ của vạch phổ (bảng 4.4). Nguyên nhân chính của ảnh hưởng này là sự tồn tại của các hợp chất bền nhiệt trong môi trường phát xạ. Các hợp chất này làm khó khăn, cản trở quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa của các nguyên tố phân tích.

Để loại trừ ảnh hưởng của thành phần nền của mẫu phân tích người ta có thể dùng các biện pháp khác nhau, như:

1. Tăng nhiệt độ của plasma kích thích phổ;

2. Thêm vào mẫu các chất phụ gia có nồng độ phù hợp;

3. Thay đổi nền của mẫu sang nền khác;

4. Tách loại bỏ nguyên tố nền cản trở, khi ba biện pháp trên không đạt kết quả.

Tất nhiên biện pháp này là hạn hữu.

Bảng 4.4

Ảnh hưởng của thành phần nền của mẫu phân tích

Chất nền của mẫu	Cường độ vạch phổ ở C=30 ppb phép đo AES	
	Mg-202,60 nm	*Ca-422,70 nm*
1. Dung dịch HCl 1%	0,220	0,250
2. Như 1, thêm 2% $LaCl_3$	0,008	0,005
3. Như 1, thêm 0,5% $LaCl_3$	0,050	0,060
3. Như 2, thêm 1% NH_4NO_3+$LiBO_2$	0,210	0,245

Trong các biện pháp trên, biện pháp thứ nhất cũng chỉ thực hiện được trong những chừng mực nhất định, vì chúng ta không thể tăng nhiệt độ nguyên tử hóa lên cao mới được, do sự hạn chế của trang thiết bị, bản chất của khi đốt, hơn nữa khi nhiệt độ nguyên tử hóa quá cao thì lại xuất hiện ảnh hưởng của sự Ion hóa. Cho nên biện pháp hai và ba là thông dụng nhất. Các chất phụ gia thường hay được dùng trong phép đo F-AES, ICP-AES là $LaCl_3$, $SrCl_2$, LiCl, KCl, $AlCl_3$ và chất phụ gia được dùng nhiều nhất là $LiBO_2$, NH_4NO_3 hay hỗn hợp của hai chất này với một nồng độ phù hợp.

Chương 5
PHÂN TÍCH QUANG PHỔ PHÁT XẠ ĐỊNH TÍNH

5.1 Nguyên tắc chung

Như chúng ta đã biết, khi cung cấp năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu phân tích và kích thích đám hơi nguyên tử đó đi đến phát xạ thì chúng ta sẽ thu được phổ phát xạ của mẫu phân tích. Phổ đó gồm ba thành phần:

1. Phổ vạch của nguyên tử và Ion.

2. Phổ đám của phân tử và nhóm phân tử.

3. Phổ nền liên tục.

Trong ba thành phần đó, thì phổ vạch là thành phần chính đặc trưng cho nguyên tử và Ion ở trạng thái hơi tự do, khi chúng bị kích thích, nghĩa là ở trạng thái hơi. Khi bị kích thích, các nguyên tử và Ion sẽ phát ra một chùm bức xạ quang học gồm nhiều tia có bước sóng khác nhau nằm trong dải phổ quang học (190-1100nm). Nếu thu, phân li và ghi chùm sáng đó lại ta sẽ được một dải phổ gồm các vạch phát xạ của nguyên tử và Ion của các nguyên tố có trong mẫu. Trong tập hợp các vạch phổ đó, thì mỗi loại nguyên tử hay Ion lại có một số vạch đặc trưng riêng cho nó. *Các vạch phổ đó được gọi là các vạch phổ phát xạ đặc trưng của loại nguyên tố ấy.* Ví dụ khi bị kích thích: Nguyên tử Al phát ra vạch đặc trưng trong vùng UV: 308,215; 309,271nm. Nguyên tử Cu phát ra vạch đặc trưng trong vùng UV: 324,754; 327,396nm. - Mà phát ra vạch đặc trưng trong vùng UV: 259,373; 260,570nm.

- Nguyên tử mà phát ra vạch đặc trưng trong vùng UV:279,553; 280,270nm.

Chính nhờ các vạch phổ đặc trưng này người ta có thể nhận biết được sự có mặt hay vắng mặt của một nguyên tố nào đó trong mẫu phân tích qua việc quan sát phổ phát xạ của mẫu phân tích, và tìm xem có các vạch phổ đặc trưng của nó hay không, *nghĩa là dựa vào các vạch phổ phát xạ đặc trưng của từng nguyên tố để nhận biết chúng. Đó là nguyên tắc của phương pháp phân tích quang phổ phát xạ đinh tính.*

Từ cơ sở vật lí đó chúng ta có thể khái quát quá trình phân tích quang phổ phát xạ định tính gồm các giai đoạn sau đây:

1. Cung cấp năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu phân tích tạo ra đám hơi nguyên tử tự do và kích thích đám hơi đó phát ra phổ phát xạ của chúng.

2. Thu chùm sáng phát xạ đó, phân li và ghi phổ phát xạ của mẫu phân tích.

3. Quan sát phổ thu được của mẫu phân tích theo các vạch đặc trưng của các

nguyên tố để phát hiện chúng.

Các giai đoạn này được thực hiện nhờ một hệ thống máy quang phổ phát xạ. Hệ thống máy này cũng gồm ba phần chính tương ứng với ba nhiệm vụ đã nêu trên. Đó là:

Phần 1. Nguồn năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích đám hơi nguyên tử của mẫu đến phát xạ.

Phần 2. Máy quang phổ để thu, phân li và ghi phổ phát xạ của mẫu.

Phần 3. Hệ thống trang bị để quan sát định tính và định lượng.

Trong phân tích định tính, khi quan sát không thấy vạch phổ phát xạ đặc trưng của một nguyên tố ở trong phổ của mẫu phân tích, điều đó có thể xảy ra hai khả năng: 1hoặc là hoàn toàn thực tế không có nguyên tố đó ở trong mẫu phân tích, 2. Hoặc là nguyên tố đó có trong mẫu phân tích, nhưng nồng độ của nó nhỏ hơn độ nhạy phát hiện của phương pháp phân tích. Vì thế không xuất hiện vạch phổ phát xạ đặc trưng của nó. Ví dụ: Nếu dùng 2 loại nguồn HQ và ICP để kích thích phổ phát xạ thì:

+ Với nguồn HQ: 2 vạch Cu đã nêu ở trên xuất hiện ở nồng độ C > 0,0004%

+ Với nguồn ICP: Cũng 2 vạch Cu này, nhưng xuất hiện ở nồng độ C > 0,00004%. Do đó việc kết luận kết quả phân tích phải theo phương pháp phân tích và các điều kiện trang bị đã dùng để thu ghi phổ của mẫu phân tích và độ nhạy của phương pháp đã sử dụng.

Đó là hiện tượng thực tế, song người ta thường hay quy ước và coi như là không có nguyên tố đó trong mẫu phân tích, khi không tìm được các vạch đặc trưng (2 vạch phổ) của nguyên tố đó trong phổ phát xạ của mẫu phân tích, theo kĩ thuật đã dùng để định tính.

5.2 Vạch chứng minh định tính và cách chọn

Muốn xác nhận sự có mặt hay không có mặt của một nguyên tố nào đó trong mẫu phân tích, người ta phải tìm một số vạch phổ đặc trưng của nguyên tố đó trong phổ của mẫu phân tích xem có hay không, để từ đó mà kết luận có nó hay không có nó trong mẫu phân tích. *Những vạch phổ đặc trưng được chọn đó được gọi là vạch chứng minh của nguyên tố ấy.* Nói chung, *để phát hiện một nguyên tố đạt kết quả chính xác và chắc chắn, người ta phải chọn ít nhất hai vạch chứng minh khi quan sát phổ của mẫu phân tích.* Các vạch phổ này phải thỏa mãn một số điều kiện sau đây:

1. Những vạch phổ này phải rõ ràng và không trùng lẫn với các vạch của nguyên tố khác, nhất là nguyên tố nồng độ lớn.

2. Nó phải là những vạch phổ nhạy, để có thể phát hiện được các nguyên tố trong máu với nồng độ nhỏ (phân tích lượng vết).

3. Việc chọn các vạch phổ chứng minh cho một nguyên tố phải xuất phát từ nguồn năng lượng đã dùng để kích thích phổ của mẫu phân tích, vì trong nguồn kích

thích có năng lượng thấp thì phổ của nguyên tử là chủ yếu và vạch nguyên tử của nó thường là những vạch nhạy. Ngược lại, trong nguồn kích thích giầu năng lượng (ICP) thì phổ của Ion là chủ yếu. Cho nên phải tùy thuộc vào nguồn năng lượng đã dùng để kích thích phổ mà chọn vạch chứng minh là vạch nguyên tử hay vạch Ion cho phù hợp.

4. Phải căn cứ vào máy quang phổ có thể thu, phân li và ghi được trong vùng sóng nào mà chọn vạch chứng minh cho một nguyên tố nhất định. Ví dụ để chứng minh Na, nếu phổ mẫu được ghi trên máy Q-24 (vùng phổ 200-400 nào thì ta phải chọn hai vạch Na 330,30 và Na 330,27 nm. Ngược lại, nếu ghi trên máy lăng kính thủy tinh (vùng phổ 360-780 nm.), thì lại phải chọn hai vạch Na 589,60 và 589,00 nm. Nếu dùng máy cách tử PGS-2 (vùng phổ 200- 1100 nm) thì chọn 4 vạch trên đều được.

5.3 Độ nhạy phổ và khả năng phát hiện

Trong phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử người ta thường sử dụng hai khái niệm về độ nhạy. Đó là độ nhạy tuyệt đối và độ nhạy tương đối để xem xét hay đánh giá khả năng phân tích của một phương pháp.

5.3.1 Độ nhạy tuyệt đối (còn gọi là độ nhạy khối lượng)

Độ nhạy tuyệt đối là lượng gam nhỏ nhất của một nguyên tố cần phải đưa vào kích thích phổ trong plasma để còn *phát hiện được ít nhất hai vạch phổ đặc trưng* của nguyên tố ấy trong một điều kiện nhất định đã chọn, nghĩa là còn chứng minh được nguyên tố ấy. Ví dụ, chỉ có thể phát hiện được các nguyên tố:

+ Pb khi trong plasma hồ quang để kích thích phổ phải có 0,000007 g Pb.

+ Al khi trong plasma hồ quang để kích thích phổ phải có 0,0000055 g Al.

Còn ở các giá trị nhỏ hơn thì không thể phát hiện được Pb và Al. Các giá trị (lượng gam) 0,000007 g và 0,0000055 g được gọi là độ nhạy tuyệt đối của Pb và Al trong phép phân tích đó. Như vậy, mỗi nguyên tố khác nhau có độ nhạy tuyệt đối khác nhau và phụ thuộc vào mỗi nguyên tố, các điều kiện kích thích và ghi phổ của mẫu (bảng 5.1).

5.3.2 Độ nhạy tương đối (còn gọi là độ nhạy nồng độ)

Độ nhạy tương đối là *nồng độ nhỏ nhất của một nguyên tố phải có ở trong mẫu phân tích để còn có thể phát hiện được ít nhất hai vạch phổ đặc trưng của nó,* trong các điều kiện thực nghiệm nhất định đã chọn. Còn nếu nhỏ hơn nồng độ đó thì ta không thể tìm được một vạch đặc trưng nào của nó trong phổ của mẫu phân tích. Ví dụ: Để phát hiện được hai vạch phổ đặc trưng của các nguyên tố sau trong nguồn hồ quang, phải có:

+ Pb với nồng độ trong mẫu là => 0,0008 %

+ Al với nồng độ trong mẫu là => 0,0004 %

+ Cu với nồng độ trong mẫu là => 0,0005 %

Các giá trị 0,0008; 0,0004; 0,0005 % được gọi là độ nhạy tương đối của Pb, Al và Cu trong phép phân tích này. Đó là nồng độ nhỏ nhất để còn phát hiện được các nguyên tố đó theo 2 vạch phổ phát xạ của nó trong một điều kiện nhất định đã chọn đó.

Cũng như khái niệm trên, mỗi nguyên tố khác nhau cũng có độ nhạy tương đối khác nhau. Nói chung, các nguyên tố có ít vạch phổ thường có độ nhạy cao (bảng 5.1). Trong phân tích người ta hay dùng khái niệm độ nhạy tương đối và chỉ đôi khi cần thiết mới dùng khái niệm độ nhạy tuyệt đối, vì dùng khái niệm độ nhạy nồng độ chúng ta dễ so sánh độ nhạy của các nguyên tố với nhau hơn. Như vậy, khả năng chứng minh của một nguyên tố phụ thuộc vào độ nhạy phổ của nguyên tố đó. Nguyên tố nào càng nhạy phổ thì càng có thể phát hiện được nó ngay ở nồng độ rất nhỏ (tất nhiên là nồng độ này phải còn lớn hơn độ nhạy tương đối).

Ngoài độ nhạy phổ của một nguyên tố, khả năng chứng minh của nguyên tố còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác, như:

+ Các điều kiện thực nghiệm để hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu, kích thích các nguyên tố và điều kiện trang bị ghi đo phổ của mẫu phân tích.

+ Chất lượng của hệ thống quang học của máy quang phổ;

+ Cấu tạo, thành phần vật lí và hóa học của mẫu phân tích;

+ Môi trường kích thích phổ;

+ Trạng thái tồn tại của nguyên tố trong mẫu;

+ Chất phụ gia thêm vào mẫu phân tích.

Nhưng trong một điều kiện thí nghiệm nhất định phù hợp đã được chọn, với hệ thống trang bị như nhau và cùng một loại mẫu, thì khả năng chứng minh của một nguyên tố chỉ còn phụ thuộc vào độ nhạy phổ của nguyên tố phân tích và trang bị thu nhận phổ mà thôi.

Vì thế muốn đánh giá, so sánh khả năng chứng minh của một nguyên tố bằng phổ phát xạ nguyên tử, chúng ta phải nghiên cứu chúng trong những điều kiện nhất định như nhau và phù hợp, như nguồn năng lượng để hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ, cũng như các điều kiện ghi phổ của chúng.

Bảng 5.1

Vạch đặc trưng của một số nguyên tố

Nguyên tố	Vạch phổ (nm)	Cường độ	Nồng độ xuất hiện (%)
Ag	I 328,068	5500R	0,0001
	I 338,289	2800R	0,0006
	I 520,907	100R	0,02
	I 546,549	100R	0,025
Al	I 257,510	48R	0,08
	I 308,216	320R	0,001
	I 309,271	650R	0,0005
	I 396,153	900R	0,0003
Ba	I 249,678	420R	0,005
	I 249,773	480R	0,003
Ba	II 233,527	55R	0,02
	II 234,758	16R	0,05
	II 455,404	6500R	0,0005
	II 493,409	2000R	0,001
	II 553,555	650R	0,006
Ca	II 315,887	20	0,05
	II 317,933	50	0,02
	II 393,367	4420R	0,0005
	II 396,847	2200R	0,001
	II 422,673	1100R	0,003
Cu	I 2824,34	50	0,05
	I 3247,54	5000R	0,0004
	I 3273,96	2500R	0,001
	I 5105,54	40	0,06
Fe	I 248,328	280rh	0,001
	I 259,941	200	0,003
	I 302,065	280R	0,001
	I 358,120	600R	0,0005
	I 371,994	700R	0,00045
	I 373,448	700r	0,0005

5.4 Sự trùng vạch và cách loại trừ

Phổ phát xạ của một nguyên tố thường có rất nhiều vạch, có khi đến hàng ngàn vạch. Các vạch này phân bố từ vùng sóng ngắn đến sóng dài của dải phổ quang học (190-1100 nm). Nguyên tố nào có cấu tạo lớp vỏ điện tử càng phức tạp, nhất là số điện tử hóa trị càng nhiều, thì phổ phát xạ của chúng càng có nhiều vạch, ví dụ như Fe. Vì thế, phổ phát xạ của mẫu phân tích, nhất là các mẫu đa kim loại, thì phổ phát xạ của nó tất nhiên cũng có nhiều vạch. Trong dải phổ đó tất nhiên có thể có hai nguyên tố khác nhau, nhưng chúng lại có thể phát ra tia bức xạ cùng độ dài sóng, hoặc khác nhau không đến 0,01 nm. Trong trường hợp này vạch phổ của hai nguyên tố đó là trùng nhau hoàn toàn hoặc là chồng lên nhau một phần, nghĩa là có hiện tượng trùng vạch, hiện tượng quấy rối và chen lấn của các vạch phổ của các nguyên tố với nhau.

5.4.1 Vạch phổ trùng

Vạch phổ trùng là các vạch phổ của các nguyên tố khác nhau, nhưng có cùng một giá trị độ dài sóng. Vì thế trên kính ảnh ta chỉ thấy có một vạch duy nhất. Ví dụ vạch La 412,323nm trùng với vạch phổ Er 412,823nm (không nhạy). Nên khi định tính không được chọn vạch La 412,323nm để chứng minh nguyên tố La, mặc dầu đó là một vạch nhạy của La.

5.4.2 Vạch quấy rối và chen lấn

Vạch quấy rối và chen lấn là vạch phổ của các nguyên tố khác nhau, nhưng chúng có độ đài sóng xấp xỉ bằng nhau mà máy quang phổ không phân giải được thành các vạch riêng rẽ. Vì thế trên kính ảnh hai vạch phổ này nằm kề nhau và có một phần chồng lên nhau. Do đó khi quan sát ta cũng chỉ thấy có một vạch rộng. Song có trường hợp hai vạch có thể tách ra được ở nồng độ nhỏ của cả hai nguyên tố, nhưng khi một trong hai nguyên tố có nồng độ lớn, tất nhiên là vạch của nguyên tố có nồng độ lớn sẽ lấn át vạch của nguyên tố có nồng độ nhỏ. Đó là sự quấy rối và chen lấn của các vạch phổ của các nguyên tố. Vì thế, để chứng minh định tính một nguyên tố chúng ta cũng phải loại trừ những vạch phổ có hiện tượng đó.

5.4.3 Phổ đám

Bên cạnh sự trùng vạch và sự quấy rối của các vạch phổ của các nguyên tố khác nhau, thì phổ đám của các phân tử và nhóm phân tử cũng là một yếu tố gây khó khăn cho phép phân tích định tính, vì trong nhiều trường hợp thì phổ đám của các phần tử che lấp mất các vạch đặc trưng của các nguyên tố khác. Điều này thể hiện rất rõ trong vùng khả kiến (380-780 nm), nếu ta kích thích phổ của mẫu phân tích trong môi trường không khí, hay trong các máy quang phổ có độ phân giải không đủ lớn.

Đó là những khả năng có thể xảy ra khi quan sát bất kì một bảng vạch phổ nào của các nguyên tố hóa học. Song không phải vì thế mà không chứng minh định tính được một nguyên tố theo phổ phát xạ của nó. Bằng thực tế, ngày nay người ta đã có rất nhiều cách khác nhau để loại trừ các yếu tố ảnh hưởng đó. Ví dụ: Trong điều kiện kích

thích phổ thông thường thì tất nhiên không thể xuất hiện các vạch phổ của các chất khí như oxy, halogen, nitơ,... Hoặc khi phân tích các mẫu thông thường tất nhiên không thể có khả năng trùng vạch với các nguyên tố phóng xạ, đất hiếm, nguyên tố quý,... Mặt khác căn cứ vào cường độ của các vạch phổ hay nồng độ xuất hiện của các vạch phổ khác nhau của các nguyên tố, chúng ta cũng có thể dự đoán được trong điều kiện cụ thể đó thì vạch phổ đó có xuất hiện hay không, nghĩa là trong mỗi trường hợp cụ thể cần phải luôn luôn chú ý đến những khả năng trùng vạch, sự quấy rối và chen lấn của các vạch phổ với nhau. Song cũng từ các trường hợp cụ thể đó mà tìm cách khắc phục cho phù hợp.

Sau đây là một số ví dụ về một vài phương pháp để loại trừ một số yếu tố ảnh hưởng đã nêu.

1. Lợi dụng tính chất bay hơi khác nhau của các nguyên tố theo thời gian để chọn thời gian ghi phổ cho thích hợp (theo đường cong bay hơi). Từ đó có thể loại trừ được sự quấy rối của các nguyên tố khác đối với nguyên tố phân tích.

2. Chọn điều kiện và nguồn năng lượng kích thích phổ phù hợp, để tạo ra sự kích thích phổ có ưu tiên và chọn lọc đối với một vài nguyên tố chúng ta cần khảo sát, phân tích.

3. Chọn môi trường kích thích phổ cho phù hợp. Ví dụ: Không kích thích phổ trong không khí mà kích thích chúng trong môi trường của một khí trơ hay hỗn hợp của khí trơ với oxy. Trong trường hợp này người ta có thể loại trừ được hoàn toàn ảnh hưởng của phổ đám của các phân tử và nhóm phân tử CN. Chính vì thế hiện nay trong phân tích quang phổ phát xạ, người ta thường kích thích phổ của mẫu phân tích trong môi trường của khí trơ Al và hỗn hợp của argon với oxy.

4. Thêm vào mẫu những chất phụ gia thích hợp để có thể loại trừ các hợp phần sinh ra phổ quấy rối không có lợi, nhờ tạo ra sự bay hơi chọn lọc, sự bay hơi phân đoạn của các nguyên tố khác nhau.

5. Chọn máy quang phổ có độ phân giải lớn và vùng phổ phù hợp để thu, phân li và ghi phổ của mẫu phân tích. Trong thực tế phân tích, thì biện pháp này trong nhiều trường hợp đã có đủ khả năng để loại trừ hoàn toàn các yếu tố ảnh hưởng đã nêu.

Nếu tất cả các biện pháp trên đã sử dụng mà vẫn chưa loại trừ được ảnh hưởng, thì phải dùng phương pháp tách chiết nào đó để loại các nguyên tố cản trở ra khỏi mẫu phân tích. Tất nhiên đây là biện pháp cuối cùng và thực tế hầu như rất ít khi phải sử dụng đến.

5.5 Các phương pháp phân tích định tính

Mục đích của phân tích quang phổ phát xạ định tính là phát hiện các nguyên tố, chủ yếu là các kim loại trong các mẫu phân tích, nó gồm có hai loại yêu cầu, do đó cũng có 2 kiểu định tính:

1. Phân tích định tính từng phần và

2. Phân tích định tính toàn diện.

Phân tích định tính (ĐT) từng phần tức là kiểm tra xem trong mẫu phân tích có chứa những nguyên tố mà người ta cần quan tnm đến hay không, còn các nguyên tố khác thì không cần biết đến. Ví dụ người đưa mẫu yêu cầu tìm xem trong mẫu này có Pb hay không?

Đây là phân tích ĐT từng phần, vì chỉ cần tìm nguyên tố Pb trong mẫu. - Ngược lại, phân tích định tính toàn diện là phải xác định xem trong mẫu phân tích chứa bao nhiêu nguyên tố cả thảy. Ví dụ người đưa mẫu yêu cầu tìm xem trong mẫu này có bao nhiêu kim loại cả thảy? Đây là phân tích ĐT toàn diện.

Chính từ thực tế đó mà người ta cũng có một số cách quan sát định tính khác nhau, dựa theo phổ phát xạ của mẫu.

5.5.1 Phương pháp quan sát trực tiếp trên màn ảnh

Nguyên tắc của phương pháp này là trên màn ảnh của máy quang phổ (mặt phẳng tiêu) người ta đặt một màng mờ, trên màng mờ này có đánh dấu vị trí các vạch đặc trưng của một số nguyên tố nhất định. Đồng thời bố trí một hệ thống thấu kính lúp phóng đại để quan sát trực tiếp màn ảnh đó.

Như vậy, muốn định tính một mẫu nào đó, ta thu phổ của mẫu phân tích, khi kích thích chúng bằng một nguồn năng lượng phù hợp và quan sát phổ một cách trực tiếp trên màn ảnh của máy nhờ hệ thống kính lúp phóng đại.

Khi đó dựa theo các vạch phổ đặc trưng đã đánh dấu trên màng mờ mà kết luận có mặt hay không có mặt nguyên tố đó trong mẫu phân tích.

Phương pháp này nhanh, đơn giản. Nhưng chỉ giới hạn trong những mẫu đơn giản và những nguyên tố cần phân tích đã có đánh dấu các vạch phổ đặc trưng của nó trên màng mờ của máy quang phổ.

Nó chủ yếu phục vụ cho phân tích luyện kim, để kiểm tra nhanh một vài nguyên tố cần thiết, như Mn, Cr, Si, C, Al,...Và cũng vì thế mà có một loại máy quang phổ chuyên dụng cho mục đích này. Đó là các loại máy Styloscop. Máy quang phổ này phục vụ cho nội dung phân tích định tính từng phần của ngành luyện kim là chủ yếu.

5.5.2 Phương pháp so sánh phổ

Đây là phương pháp đơn giản, chính xác, nhưng cũng chỉ phục vụ cho mục đích phân tích định tính từng phần.

Nguyên tắc của phương pháp này là: Muốn định tính một nguyên tố X nào đó,

chúng ta phải ghi phổ của nguyên tố X nguyên chất kề với phổ của mẫu phân tích. Rồi tìm một nhóm vạch đặc trưng của nguyên tố X trong mẫu nguyên chất và so sánh nhóm vạch phổ đó với phổ của mẫu phân tích xem có những vạch phổ đặc trưng đó hay không trong phổ của mẫu phân tích.

Trên cơ sở đó mà kết luận có mặt hay không có mặt của nguyên tố X trong mẫu phân tích. Phương pháp này tuy đơn giản, nhưng với mỗi nguyên tố cần tìm ta lại phải ghi một phổ của nguyên tố nguyên chất.

Vì thế chẳng những tốn kém kính ảnh, điện cực và thời gian, mà nhiều khi còn không có của nguyên tố X tinh khiết đó để làm phổ so sánh. Do đó nó cũng bị hạn chế và không được ứng dụng nhiều trong thực tế.

5.5.3 Phương pháp phổ chuẩn (Dùng bản atlas)

Phổ chuẩn hay còn gọi là bản atlas phổ là các bảng vạch phổ của Fe theo một máy quang phổ nhất định. Nó được xem như là một thang độ dài sóng phục vụ cho việc đánh dấu vị trí các vạch phổ đặc trưng của các nguyên tố. Nó có cấu tạo gồm 2 phần.

Phần trên là một dãy các vạch phổ của Fe trong một vùng phổ nhất định của máy quang phổ. Phần dưới, tức là kề với phổ của Fe, là vị trí các vạch phổ đặc trưng của các nguyên tố khác và trên cùng là thang số sóng (hình 5.1).

Như vậy, muốn định tính một mẫu nào đó, ta cần phải ghi phổ của Fe và kề đó là ghi phổ của mẫu phân tích.

Sau đó nhờ máy chiếu phổ và bản atlas ta có thể nhận biết được trong mẫu phân tích có chứa những nguyên tố nào khi quan sát phổ của mẫu phân tích theo các vạch phổ đặc trưng của từng nguyên tố, bằng cách đem phổ của Fe trên kính ảnh làm trùng với phổ của Fe trên bản atlas.

Vì thế, để định tính bao giờ cũng phải ghi phổ theo từng cặp, một phổ của Fe và kề đó là phổ của mẫu phân tích, nghĩa là có bao nhiêu mẫu phân tích thì có bấy nhiêu cặp phổ tương ứng.

Phương pháp này phù hợp cho cả hai mục đích phân tích định tính từng phần và định tính toàn diện. Nhưng mỗi máy quang phổ cần phải có một bộ atlas hoàn chỉnh cho nó đối với tất cả mọi nguyên tố cần nghiên cứu.

Vì thế ngày nay hầu hết các phòng thí nghiệm chỉ dùng phương pháp này cho cả hai mục đích phân tích định tính. Các hãng bán máy quang phổ cũng đã cung cấp đủ các bảng atlats cho các máy của họ.

Hình 5.1 là ví dụ về một đoạn của bản atlas của máy quang phổ.

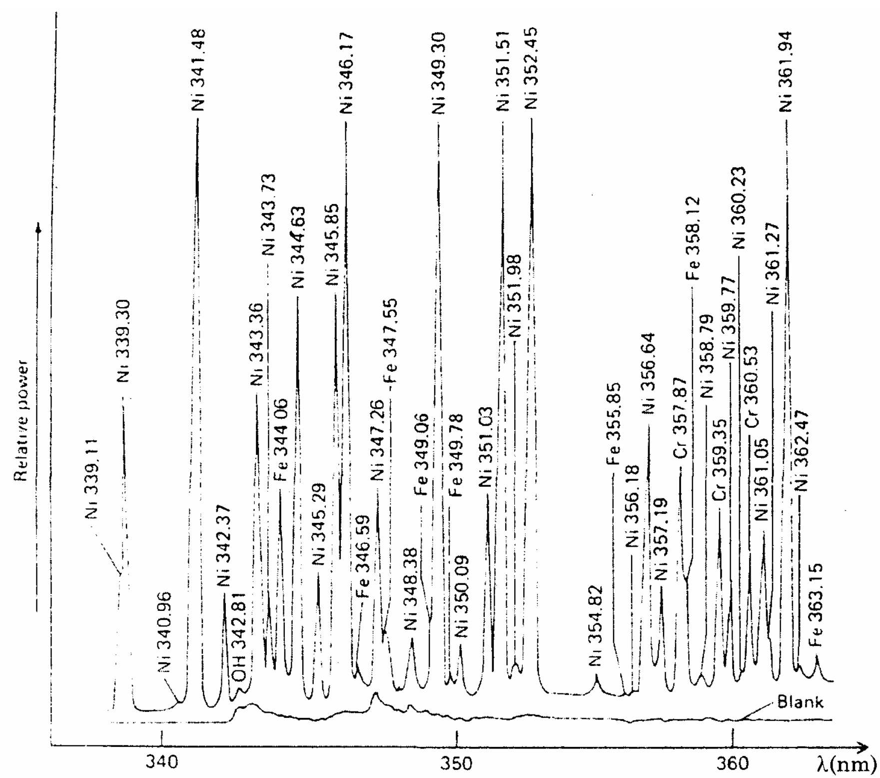
4590–4751 Å

4741–4925 Å

Hình 5.1

Một đoạn của bản atlats của máy quang phổ cách tử

Ví dụ phổ ghi trên kính ảnh



Hình 5.2

Ví dụ về một đoạn phổ phát xạ ghi trên băng giấy của mẫu Ni để xác định các tạp chất kim loại trong Ni

Chương 6
PHÂN TÍCH PHỔ PHÁT XẠ ĐỊNH LƯỢNG

6.1 Những vấn đề chung

6.1.1 Phương trình cơ bản và nguyên tắc

Phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử định lượng dựa trên cơ sở giữa nồng độ của nguyên tố cần phải xác định và cường độ của vạch phổ phát xạ do nó phát ra, khi bị kích thích trong những điều kiện thích hợp, có mối liên hệ tuyến tính và đơn trị theo hàm số.

$$I_\lambda = f(C) \qquad (6.1)$$

trong một giới hạn nhất định của nồng độ C của nguyên tố phân tích, trong đó I_λ là cường độ của vạch phổ phát xạ của nguyên tố đó, còn C là nồng độ của nguyên tố đó trong mẫu phân tích.

Bảng lí thuyết và thực nghiệm người ta đã tìm được mối liên hệ đó và được mô tả theo phương trình Lômaskin - Schraibơ như đã trình bày trong chương II ở trên là:

$$I_\lambda = a.C^b \qquad (6.2)$$

Theo phương trình này, nếu có một số mẫu đầu (mẫu chuẩn) có nồng độ C đã biết chính xác, ví dụ C_1, C_2, … C_n và xác định được cường độ của 1 vạch phổ phát xạ I_λ tương ứng của chúng, thì ta có thể dựng được đường chuẩn I - C, rồi từ đó có thể dễ dàng tìm được nồng độ C_x chưa biết.

Nhưng trước đây (trước 1965), do không xác định trực tiếp được giá trị cường độ phát xạ I_λ của một vạch phổ, mà người ta phải chiếu chùm sáng phát xạ cường độ I_λ lên kính ảnh. Sau đó xác định cường độ hay độ đen của chúng trên kính ảnh tại chỗ đã bị chùm sáng I_λ tác dụng lên. Độ đen S_λ này được tính theo công thức:

$$S_\lambda = \gamma.\log.I_\lambda \qquad (6.3)$$

trong đó γ là hệ số nhũ tương của kính ảnh. Như vậy, ta có phương trình hệ quả như sau, với $k = \gamma.\log a$:

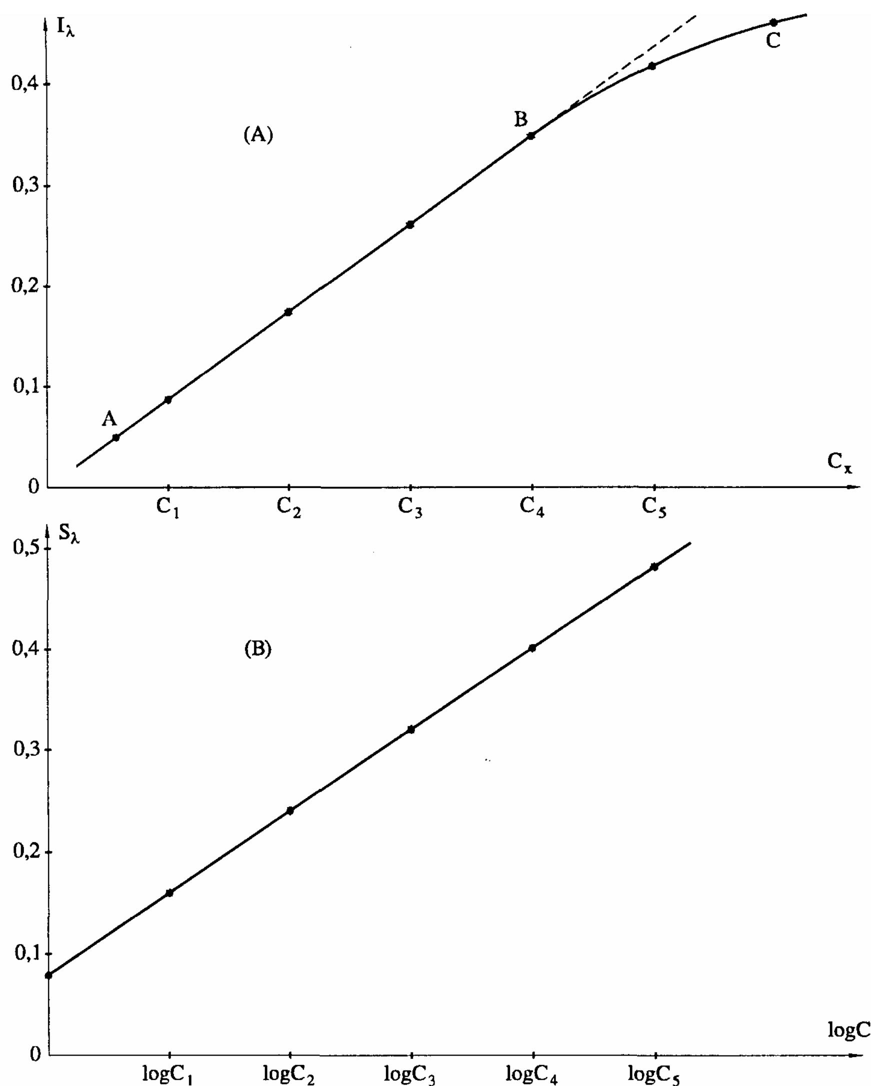
$$S_\lambda = \gamma.\, b.\log.C + k \qquad (6.3)$$

Từ thực tế đó, hiện nay chúng *ta có hai phương trình cơ bản của phép phân tích định lượng theo phổ phát xạ của nguyên tử.* Nếu các máy cho phép xác định trực tiếp

được giá trị cường độ I_λ thì chúng ta tính toán theo phương trình (6.2). Nếu các máy quang phổ phải xác định gián tiếp cường độ I_λ qua việc xác định độ đen S, thì phải tính toán theo phương trình (6.4), nghĩa là phương trình thứ nhất có dạng y = ax, còn phương trình thứ hai thì có dạng y = ax + b, song chúng đều là phương trình của một đường thẳng. Nhưng nếu đo theo phương trình độ đen S, chúng ta phải loại độ đen của phổ nền. Vì thế trong trường hợp này phương trình thực nghiệm sẽ phải là:

$$\Delta S = \gamma.b.\log C + k_o \qquad (6.5)$$

Do đó, phương trình (6.3) và phương trình (6.5) được gọi là phương trình cơ bản của phương pháp phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử định lượng. Đường biểu diễn các phương trình này được mô tả trong hình 6.1.



Hình 6.1

Mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ chất.

(A): Mối quan hệ I-C_x; (B): Mối quan hệ S-$\log C_x$

6.1.2 Vạch phân tích và cách chọn

Để loại trừ phổ nền khi xác định độ đen S của vạch phổ phân tích, người ta thường thực hiện theo một trong hai cách sau:

Cách 1: Đo hiệu số độ đen giữa vạch phổ phân tích và phổ nền, tức là tính giá trị ΔS trong phương trình (6.4) theo công thức $\Delta S = (S_v - S_n)$. Trong đó S_v và S_n là độ đen của vạch và độ đen của nền bên vạch đo (hình 6.1).

Cách 2: Đo hiệu số độ đen giữa một vạch phân tích Spt và một vạch phổ so sánh S_{ss} (hình 6.1), nghĩa là có $\Delta S = (S_{pt} - S_{ss})$. Trong đó:

+ Vạch phân tích là những vạch phổ của nguyên tố cần phải xác định được chọn để xác định nồng độ của nó trong mẫu phân tích. Nó được chọn ra từ những vạch đặc trưng của nguyên tố ấy. Khi cần xác định những nồng độ nhỏ thì phải chọn những vạch có độ nhạy cao.

+ Vạch so sánh là những vạch phổ của một nguyên tố nào đó được chọn để đo độ đen phục vụ cho việc bổ chính nền theo phương pháp 2 vạch phổ. Nguyên tố cung cấp cho vạch so sánh này được gọi là nguyên tố so sánh. Nó phải có nồng độ không đổi trong cả mẫu đầu và mẫu phân tích. Nó có thể là nguyên tố cơ sở của mẫu phân tích hay là một nguyên tố khác được thêm vào với nồng độ phù hợp và không đổi ở tất cả mẫu và cường độ của nó phải nằm trong vùng 10 - 25 % độ đen của vùng tuyến tính.

Như vậy, vạch phổ phân tích và vạch phổ so sánh tạo thành một cặp vạch phân tích. Do đó, để có được kết quả chính xác trong cặp vạch phân tích thì vạch so sánh và vạch phân tích cần phải thỏa mãn một số điều kiện nhất định như sau:

1. Chúng phải là hai vạch cùng loại, hoặc là hai vạch nguyên tử, hoặc là 2 vạch lớn cùng bậc Ion hóa.

2. Thế kích thích của hai vạch này phải gần bằng nhau. Nếu bằng nhau là điều lí tưởng. Tất nhiên trường hợp bằng nhau là điều hiếm có, do đó cần chọn bài vạch có thế kích thích phổ càng gần bằng nhau thì càng tốt. Vì như thế sẽ loại bỏ được ảnh hưởng của sự dao động của nhiệt độ plasma.

3. Hai vạch phải không xa nhau quá 10 mm trên kính ảnh (mặt phẳng tiêu), vì chỉ trong điều kiện đó hệ số nhũ tương kính ảnh γ mới thực sự là hằng số, nghĩa là hầu như không phụ thuộc vào độ dài sóng của các vạch phổ.

4. Hai vạch đó phải nét, rõ ràng và giá trị ΔS của chúng phải thay đổi nhạy với sự biến thiên nồng độ của nguyên tố phân tích ở trong mẫu, nhưng lại không nhạy với những dao động của điều kiện thực nghiệm.

5. Giá trị ΔS phải không quá lớn, mà cũng phải không quá nhỏ. Nó phải nằm trong vùng giá trị độ đen tuyến tính đường cong, đặc trưng của kính ảnh để ghi phổ.

6. Trong một số trường hợp có thể không nên chọn vạch phân tích là những vạch dễ xuất hiện hiện tượng tự đảo (tự hấp thụ), vì khi đó phạm vi tuyến tính của đường chuẩn sẽ bị hẹp. Tất nhiên yếu tố này là không bắt buộc cho mọi trường hợp. Nó chỉ là một điều chú ý thêm trong những trường hợp cần thiết, khi xác định ở vùng nồng độ không quá nhỏ.

Nhưng hiện nay, với các máy quang phổ thế hệ mới, đo trực tiếp cường độ vạch phát xạ I_λ và trong máy có sẵn hệ thống bổ chính nền của vạch phân tích, thì người ta chỉ cần đo một vạch phân tích là đủ.

6.1.3 Cách biểu diễn nồng độ trong phân tích quang phổ

Trong phân tích quang phổ định lượng người ta thường dùng và biểu diễn nồng độ theo các khái niệm sau:

- Nồng độ phần trăm (%).

- Nồng độ phần triệu (ppm) và các đơn vị ước số của nó.

- Nồng độ microgam (μg/mL) và các đơn vị ước số của nó.

6.1.3.1 Nồng độ phần trăm

Trong phân tích quang phổ người ta thường hay biểu diễn nồng độ phần trăm (%) theo hai cách:

a. Nồng độ phần trăm tuyệt đối: Chỉ cho ta số phần trăm của nguyên tố phân tích so với tổng khối lượng m của mẫu phân tích, nghĩa là được tính theo công thức:

$$\%C_{xt} = \frac{m_x}{m}100 \qquad (6.6)$$

trong đó mx là số g của nguyên tố phân tích có trong khối lượng mẫu mg.

b. Nồng độ phần trăm tương đối: Chỉ cho ta biết số phần trăm của nguyên tố phân tích so với khối lượng mà của nguyên tố cơ sở (nguyên tố có thành phần > 90%) của mẫu phân tích. Nó được tính theo công thức:

$$\%C_{xd} = \frac{m_x}{m_g}100 \qquad (6.7)$$

Trong hai cách biểu diễn này thì cách biểu diễn thứ nhất được ứng dụng nhiều hơn, còn cách thứ hai chỉ dùng khi so sánh nồng độ của nguyên tố phân tích với nguyên tố cơ sở của mẫu. Trong thực tế, người ta quy ước rằng, khi nói nồng độ phần trăm thì người ta hiểu đó là nồng độ phần trăm tuyệt đối. Ngược lại muốn dùng cách thứ hai người ta phải nói và ghi đầy đủ là nồng độ phần trăm tương đối.

Tất nhiên giữa hai cách biểu diễn này đều có quan hệ với nhau và từ cách biểu diễn thứ nhất, người ta có thể suy ra cách biểu diễn thứ hai theo công thức sau:

$$\%C_{xt} = \frac{C_{xd}m_g}{m} \qquad (6.8)$$

3.1.3.2 Nồng độ phần triệu (ppm) và các đơn vị sau nó

Đại lượng nồng độ ppm (phu pa mill Ion) là đơn vị nồng độ được tính theo đơn vị là một phần triệu (1/1.000.000) theo đơn vị khối lượng hay một phần triệu theo đơn vị thể tích của mẫu phân tích (cho mẫu lỏng). Nên theo khái niệm đơn vị này, một nguyên tố phân tích có nồng độ 10^{-6}g trong 1 gam mẫu, thì giá trị này được gọi là 1 ppm. Như thế, nếu viết theo khối lượng: 1g/T, hay 1 mg/kg, hay 1µg/g, hay theo thể tích 1 µl/mL; hay 1 mL/L; hay 1 L/m^3, thì đều tương đương 1 ppm.

Còn các đơn vị nhỏ hơn sau ppm là:

- ppb và 1 ppb bằng 0,001 ppm

- ppp và 1 ppp là bằng 0,001 ppb = 0,000001 ppm

- ppf và 1 ppj là bằng 0,001 ppp = 0,000001 ppb = 0,0000000001 ppp

Các đơn vị này hơn kém nhau 1000 lần. Trong phân tích vi lượng và siêu vi lượng, hệ đơn vị này được dùng phổ biến nhất.

6.1.3.3 Nồng độ microgam

Loại nồng độ này được biểu thị theo hai cách, cụ thể là:

A. Theo thể tích mẫu (khối lượng thể tích)

A1. **Microgam/L**: Số microgam của chất phân tích có trong một lít dung dịch mẫu, kí hiệu là µg/l. Ví dụ, nếu viết nồng độ của Pb là Cpb: 1,2 µtg/l thì có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch mẫu sẽ có 1,2 microgam của Pb.

A2. **Microgam/ml**: Số microgam chất phân tích có trong một mảnh dung dịch mẫu, kí hiệu là µg/mL. Nếu tỉ trọng của dung dịch d = 1, thì đơn vị này tương đương ppm. Ví dụ nếu viết Cpb: 1,2 µg/mL thì có nghĩa là trong 1 muôn dung dịch mẫu sẽ có 1,2 microgam của Pb.

B. Theo khối lượng mẫu (khối lượng/khối lượng)

B1. **Microgam/gam:** Số microgam của chất phân tích có trong một gam mẫu và kí hiệu là µg/g. Ví dụ, nếu viết C_{pb}: 2,5 µg/g, thì có nghĩa là cứ trong 1 gam mẫu sẽ có 2,5 microgam của Pb.

Cũng hoàn toàn tương tự như trên chúng ta cũng có các đơn vị biểu diễn nồng độ theo khối lượng mẫu là: µg/g; mg/kg; g/T. Các đơn vị này đều là tương đương ppm.

B2. Microgam/ml: Số microgam của chất phân tích có trong một ml dung dịch mẫu và kí hiệu là µg/mL. Ví dụ, nếu viết Cpb = 2,5 µg/mL, thì có nghĩa là cứ trong 1 ml dung dịch mẫu sẽ có 2,5 microgam của Pb.

C. Các đơn vị ước số của µg

Đó là nanogam (ng), picrôgam (pa). Do đó cũng có các khái niệm tương ứng là:

ng/L, ng/mL, pg/L, pg/mL và ng/g hay pg/g. Các đơn vị nồng độ sau µg là: ng và pg chúng đều kém nhau 1000 lần và mối tương quan của chúng được chỉ ra trong bảng 6.1, 6.2, và 6.3.

6.1.4 Mẫu chuẩn trong phân tích quang phổ phát xạ

Trong phân tích quang phổ định lượng, để dựng một đường chuẩn phân tích của một nguyên tố nào đó phục vụ cho mục đích xác định nó trong một đối tượng nhất định, hay để xác định các hằng số vật lí của phương trình cơ bản, người ta phải dùng một dãy mẫu chuẩn (mẫu đầu). Thành phần, tính chất và nồng độ của dãy mẫu đầu này sẽ quyết định độ chính xác và đúng đắn của kết quả phân tích. Vì vậy, để đảm bảo cho phép phân tích đạt kết quả tốt thì dãy mẫu đầu này phải thoả mãn một số điều kiện sau:

Bảng 6.1

Mối quan hệ giữa các loại đơn vị nồng độ

Đơn vị gốc	Tương đương với (*)	Tương đương với (*)
1000 ppm	1 mg/mL	10^{-3} g/mL
1 ppm	1 µg/mL	10^{-6} g/mL
1 ppb	1 ng/mL	10^{-9} g/mL
1 ppp	1 pg/mL	10^{-12} g/mL
1 ppf	1 fg/mL	10^{-15} g/mL
1 ppa	1 ag/mL	10^{-18} g/mL

Bảng 6.2

Mối quan hệ giữa các loại đơn vị nồng độ

Đơn vị gốc	Tương đương với các đơn vị					
1 mg	10^{-3}					
1 µg	10^{-6}	10^{-3}				
1 ng	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}			
1 pg	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}		
1 pf	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	
1 ag	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}

trong đó:

ag - attogam;

pa - picogam.

fg - femtogam;

ng - nanogam.

µg - microgam.

ppm: một phần triệu (part per mil Ion)

Bảng 6.3

Chuyển đổi giữa các loại nồng độ

Nồng độ đầu đã có	Chuyển sang nồng độ thứ hai	
	Nồng độ	Hệ số phải nhân vào
1 ppm	g/L	0,01 p
1 ppm	µg/L	p
1 ppm	Mol/L (M)	0,0001 p.A
1 ppm	% trọng lượng	0,0001
1 µg/L	ppm	1/p
1 µg/L	% trọng lượng	1/10000.p
1ppd	ng/mL	p

trong đó:

- p: Tỉ trọng của dung dịch

- A: Nguyên tử gam hay phân tử gam của chất phân tích.

- Mẫu đầu phải có thành phần hóa học và vật lí giống như mẫu phân tích, nghĩa là trong mẫu phân tích có chứa những nguyên tố nào và tồn tại ở trạng thái hợp chất nào thì các mẫu đầu (mẫu chuẩn) cũng phải có thành phần như thế, nhất là chất nền của mẫu. Có như thế mới loại bỏ được ảnh hưởng của sai khác về thành phần đến kết quả phân tích.

Mẫu đầu và mẫu phân tích phải được xử lí và chế luyện trong cùng một điều kiện như nhau và cùng ở một trạng thái.

- Nồng độ của nguyên tố phân tích trong các mẫu đầu phải thật chính xác. Khoảng nồng độ của cả dãy mẫu đầu phải phân bố rải đều trên toàn bộ phần vùng tuyến tính của đường chuẩn.

- Thành phần của các mẫu đầu phải bền vững theo thời gian, nghĩa là sau khi chuẩn bị xong chúng không thay đổi về mọi mặt, từ nồng độ đến trạng thái liên kết và cấu trúc.

Khi mẫu đầu và mẫu phân tích thỏa mãn những điều kiện trên, nghĩa là mẫu đầu và mẫu phân tích phù hợp với nhau về mọi mặt thì các đặc trưng về phổ của mẫu đó là tương tự nhau. Ví dụ:

+ Nền của phổ là như nhau,

+ Đường cong bay hơi của các nguyên tố trong mẫu đầu và mẫu chuẩn có dạng giống nhau,

+ Thành phần phổ vạch của nguyên tố là như nhau, đặc biệt là nguyên tố cơ sở phải hoàn toàn đồng nhất trong các mẫu,

+ Thời gian kích thích phổ của các mẫu là như nhau.

Chính nhờ những đặc trưng cơ sở này của phổ mẫu mà người ta có thể phát hiện được xem mẫu phân tích và các mẫu đầu đã được chế luyện có đồng nhất hay không. Mẫu chuẩn và mẫu phân tích có thể để ở dạng bột, rắn hay dung dịch là tùy thuộc vào nguyên tố phân tích, các trang bị và điều kiện kích thích phổ nào cho kết quả tốt nhất.

6.1.5 Giới hạn chứng minh và khoảng xác định

Cũng như các phương pháp phân tích khác, phương pháp phân tích quang phổ phát xạ định lượng cũng có một giới hạn nhất định đối với mỗi nguyên tố trong một đối tượng nhất định. Đó là một khoảng nồng độ của nguyên tố cần khảo sát (xác định) mà phép đo định lượng còn cho kết quả tin cậy, nghĩa là có một cận trên và cận dưới của một phép xác định đối với một nguyên tố. Vùng nồng độ nằm giữa giới hạn trên và giới hạn dưới đó được gọi là khoảng xác định của phương pháp phân tích. Tất nhiên khoảng xác định của một phương pháp đối với mỗi nguyên tố là khác nhau và ngay một nguyên tố, nếu đo định lượng theo các vạch phổ khác nhau thì khoảng xác định của nó cũng khác nhau. Vạch phổ nào càng nhạy thì khoảng xác định càng hẹp và nó nằm trong vùng nồng độ càng nhỏ (bảng 6.4). Giới hạn chứng minh và khoảng xác định của một nguyên tố có thể được xác định theo hai cách:

- Phương pháp thực nghiệm.

- Phương pháp toán thống kê.

Trong thực tế của phân tích, việc xác định và mở rộng cận dưới của một phương pháp phân tích luôn luôn có ý nghĩa lớn, vì nó rất cần thiết trong công việc phân tích các nguyên tố vi lượng và siêu vi lượng, nghĩa là nồng độ giới hạn dưới phát hiện được của phương pháp phân tích càng nhỏ, thì trong nhiều trường hợp có thể bỏ qua được giai đoạn làm giàu sơ bộ mẫu cần phân tích, mà ta vẫn xác định được.

Trong phân tích quang phổ, giới hạn dưới của phương pháp định lượng một nguyên tố được biểu thị bằng nồng độ Cmin' mà ứng với các nồng độ C_x của chất phân tích mà nhỏ hơn C_{min} thì vạch phân tích của nguyên tố đó biến mất vào nền của phổ (không xuất hiện), và ta không quan sát được nó nữa. Ngược lại, ứng với các nồng độ C_x nào đó lớn hơn C_{min} thì vạch phân tích còn xuất hiện rõ ràng, phép đo cho kết quả tin cậy Vì thế khi không thấy vạch phân tích của một nguyên tố trong phổ của mẫu phân tích, thì có thể xảy ra theo hai trường hợp. Có thể nồng độ của nguyên tố đó trong mẫu là thực tế bằng 0, tức là không có nguyên tố đó. Hoặc cũng có thể là có nguyên tố đó trong mẫu phân tích, nhưng nồng độ của nó trong mẫu là nhỏ hơn nồng độ giới hạn dưới của phương pháp phân tích (C_{min}).

Theo Kaiser giới hạn dưới (cận dưới) của phương pháp phân tích quang phổ một nguyên tố theo 1 vạch phổ nhất định được tính theo công thức sau:

$$3\sigma_{(n)} = 3(I_v - I_n) \qquad (6.9)$$

trong đó: $I_{(v)}$ là cường độ phát xạ của vạch phân tích ứng với nồng độ C_{min};

$I_{(n)}$ là cường độ của nền; σ là sự dao động của giá trị độ đen của nền.

Trong phương pháp phân tích quang phổ, người ta phân biệt cận dưới (giới hạn dưới) thành hai khái niệm:

- **Giới hạn phát hiện**: Là nồng độ nhỏ nhất của một nguyên tố ở trong mẫu phân tích để còn phát hiện được các vạch phổ của nó (ít nhất hai vạch nhạy) theo các điều kiện thực nghiệm đã chọn.

- **Giới hạn xác định (định lượng)**: Là nồng độ nhỏ nhất của một nguyên tố ở trong mẫu phân tích để còn có thể định lượng được nguyên tố đó cho kết quả tin cậy, chắc chắn và chính xác (95%). Nếu gọi giới hạn phát hiện là C_h và giới hạn xác định là Có thì chúng ta luôn có:

$$C_d \geq C_h \qquad (6.10)$$

Không những chỉ giới hạn dưới, mà giới hạn trên (cận trên của mỗi nguyên tố trong một phép đo cũng khác nhau. Trong một nguyên tố, những vạch phổ nào càng nhạy thì nồng độ giới hạn trên là nhỏ. Những vạch không nhạy thì nồng độ giới hạn trên là tương đối lớn (bảng 6.4).

Cận trên của một phương pháp phân tích quang phổ cũng được xác định bằng thực nghiệm. Đó là giá trị nồng độ C_{max} mà từ những nồng độ C_x lớn hơn, thì mối quan hệ giữa cường độ phát xạ I_λ và nồng độ C của nguyên tố trong mẫu phân tích không tuyến tính nữa. Nghĩa là đường chuẩn biểu thị mối quan hệ đó bắt đầu gục xuống trục hoành kể từ giá trị nồng độ C_{max}.

Giới hạn xác định, khoảng xác định của một phương pháp phân tích không những phụ thuộc vào chính từng nguyên tố, vào từng vạch phổ được chọn để đo định lượng, mà còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác, như:

+ Điều kiện hóa hơi, nguyên tử hóa và kích thích phổ của mẫu phân tích.

+ Trang thiết bị để thu và ghi phổ của mẫu.

+ Kỹ thuật và phương pháp đánh giá định tính và định lượng.

Bảng 6.4

Ví dụ về giới hạn xác định và khoảng xác định

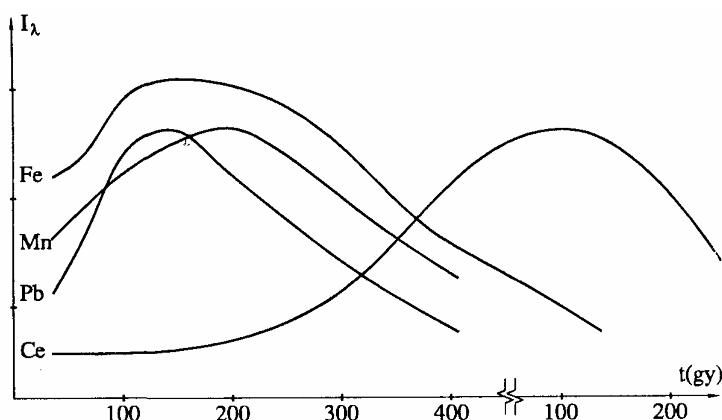
Nguyên tố Vạch phổ(nm)	Giới hạn phát hiện (%) Độ nhạy	Khoảng xác định (%) (Giới hạn trên và dưới)
Al 236,706	0,03	0,05 – 0,4
237,208	0,1	0,15 – 2,0
309,271	0,001	0,003 – 0,15
396, 1 5	0,0003	0,0005- 0,05
Bi 240,088	0,1	0,15 – 0,9
262,791	0,03	0,04 – 0,5
289,798	0,003	0,005 – 0,2
Fe 238,204	0,001	0,002 – 0,25
259,940	0,0002	0,0003- 0,1
259,957	0,0003	0,0004- 0,15
Si 230,302	0,3	0,4 – 2,0
250,690	0,001	0,003 – 0,3
251,612	0,0003	0,0005- 0,15
Mg 278,142	0,03	0,05 – 0,25
280,270	0,001	0,002 – 0,10
285,213	0,0003	0,0005- 0,05

Vì thế, muốn nâng cao độ nhạy của một phép phân tích, người ta có thể chọn những điều kiện thực nghiệm nào, phù hợp nhất đối với từng nguyên tố cần xác định.

6.1.6 Sự bay hơi và đường cong bay hơi

Trong phân tích quang phổ, mẫu phân tích được đưa vào nguồn sáng để kích thích phổ và khi đó nó cũng trở thành nguồn phát sáng, tức là nguồn phát ra các tia phổ

phát xạ của nguyên tử, Ion, phân tử của các chất mẫu. Trong các quá trình tại điện cực và plasma thì *sự bay hơi, nguyên tử hóa của mẫu và sự kích thích đám hơi đó là quá trình chính.* Song đối với mỗi nguyên tố và đối với mỗi loại mẫu phân tích thì các quá trình này rất khác nhau. Nghĩa là có nguyên tố dễ hóa hơi, có nguyên tố khó hóa hơi, có nguyên tố bay hơi nhanh, có nguyên tố bay hơi chậm. Vì thế cần phải nghiên cứu mối quan hệ giữa cường độ phát xạ của một vạch phổ của một nguyên tố với thời gian bay hơi của nó vào vùng kích thích phổ (plasma). *Đường cong biểu diễn mối quan hệ này được gọi là đường cong bay hơi cua nguyên tố đó.* Nói cách khác, đường biểu diễn sự biến thiên cường độ phát xạ của một vạch phổ của một nguyên tố theo thời gian bay hơi của mẫu được gọi là đường cong bay hơi. Ví dụ: Khi nghiên cứu sự bay hơi và phát xạ của các nguyên tố trong nền oxit đất hiếm ta thu được các đường biểu diễn như trong hình 6.2. Đó là các đường cong bay hơi của các nguyên tố Fe, Mn, Mg, Si, Ce... Từ những đường cong bay hơi này chúng ta thấy có nguyên tố bay hơi nhanh, có nguyên tố bay hơi chậm. Cũng chính từ các đường cong bay hơi này chúng ta dễ dàng chọn được thời gian ghi phổ phù hợp cho quá trình phân tích định lượng từng nguyên tố. Cũng như trong trường hợp nào và đối với nguyên tố nào thì cần chọn thời gian khởi phóng và đối với những nguyên tố nào thì phải ghi phổ ngay từ lúc bắt đầu kích thích phổ. Như ví dụ (hình 6.2), đối với các nguyên tố Fe, Mn, Mg,... ta phải ghi phổ ngay từ đầu cho tới giây thứ 150 là đủ, ngược lại, với Ce ta có thể bỏ 100 giây đầu tiên và ghi phổ bắt đầu từ giây thứ 100 cho đến giây thứ 250 là thích hợp. Chính nhờ chọn được thời gian ghi phổ phù hợp như thế chúng ta đã làm cho phổ thu được của mẫu phân tích đỡ phức tạp và dễ quan sát định tính cũng như định lượng. Đó là ý nghĩa thực tiễn của việc nghiên cứu đường cong bay hơi của mỗi nguyên tố trong các đối tượng khác nhau, vì trong thực tế, không những các nguyên tố khác nhau có đường cong bay hơi khác nhau, mà ngay một nguyên tố, khi chúng tồn tại trong các loại mẫu khác nhau, thì cũng có đường cong bay hơi khác nhau. Điều đó có nghĩa là dạng của cong bay hơi của các nguyên tố phụ thuộc vào thành phần nền của mẫu phân tích, trạng thái liên kết vật lí, hóa học của mẫu, cấu trúc tinh thể của hợp chất mẫu, dạng hợp chất mà nguyên tố đó tồn tại trong mẫu,... Nhìn chung trong các hợp chất hóa học, khả năng bay hơi của chúng theo thứ tự $MeX > Me(NO_3)^2 > MeO > Me_x(PO_4)_y > MeSO_4 > Me_xS_y > Mec_x$ v.v...



Hình 6.2

Đường cong bay hơi của các nguyên tố Fe, Mn, Mg, Ce trong nền đất hiếm

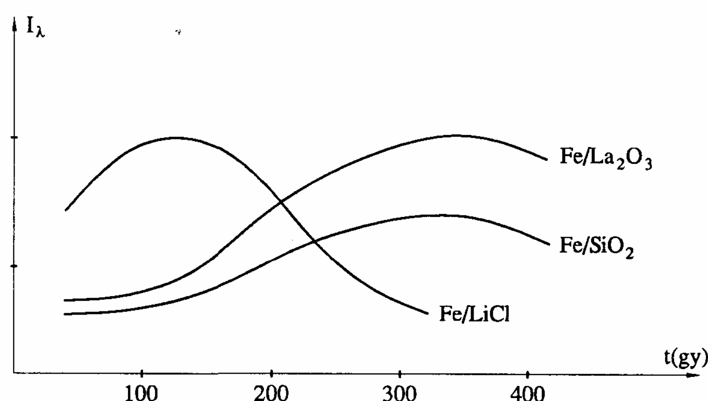
Chính vì thế đối với mỗi loại mẫu, nhất thiết phải nghiên cứu, xây dựng đường

cong bay hơi cho từng nguyên tố và chỉ trên cơ sở đó mới có thể chọn được thời gian ghi phổ phù hợp.

6.1.7. Khí quyển kiểm tra

Môi trường kích thích phổ có ảnh hưởng trực tiếp đến thành phần phò của mẫu Môi trường kích thích phổ phát xạ phân tích. Nhiều trường hợp chính môi trường kích thích phổ làm cho phổ của mẫu phức tạp thêm và khó quan sát; có khi không thể thực hiện được phép định tính cũng như định lượng. Ví dụ: Khi kích thích phổ trong môi trường không khí thì phổ của mẫu luôn có các băng CN. Đó là phổ đám của nhóm phân tử CN.

Phổ này che lấp nhiều vạch phân tích của nhiều nguyên tố và nó thể hiện rất rõ trong vùng khả kiến. Nhưng chính trong vùng phổ này lại có nhiều vạch đặc trưng nhạy của nhiều nguyên tố. Vì thế người ta thường không kích thích phổ trong môi trường không khí, mà trong môi trường khí quyển kiểm tra được. Đó là môi trường khí trơ, hay khí trơ có thêm oxy.



Hình 6.3

Ảnh hưởng của thành phần nền đến sự bay hơi

6.1.7.1 Khái niệm về khí quyển kiểm tra

Với tên gọi là khí quyển trơ hay khí quyển kiểm tra, người ta hiểu đó là một môi trường để kích thích phổ phát xạ của mẫu phân tích có thể điều khiển và kiểm tra được Môi trường này không chứa nitơ (N_2) như không khí bình thường. Nó có thể chỉ là một khí trơ thực sự như: He, Ne, hay là hỗn hợp của một khí trơ với oxy theo một tỉ lệ nhất định. Ví dụ như hỗn hợp của ($Ar + O_2$) hay ($He + O_2$) … Môi trường đó cũng có thể là CO_2 hay hỗn hợp của ($CO_2 + O_2$). Nhưng trong tất cả các loại đó thì ưu việt nhất và được sử dụng nhiều nhất vẫn là hỗn hợp của argon và oxy, bởi vì nếu chỉ dùng khí trơ làm môi trường kích thích phổ thì mẫu khó bay hơi và thời gian kích thích phổ quá dài. Nhưng nếu thêm vào khí trơ một lượng oxy phù hợp thì lại tạo điều kiện thuận lợi cho mẫu bay hơi và quá trình kích thích phổ dễ dàng hơn. Thành phần khí của môi trường này cần phải được không chế và kiểm tra theo một nhiệm vụ phân tích. Chính vì thế mà xuất hiện khái niệm *Sự kích thích phổ trong môi trường khí quyển kiểm tra.* Muốn kích thích phổ trong môi trường khí quyển trơ, người ta phải thực hiện trong một buồng kín. Khí trơ và oxy dẫn vào theo một thành phần nhất định, phù hợp và phải giữ

không đổi suốt trong quá trình kích thích phổ. Hỗn hợp khí cần được trộn đều trước khi dẫn vào buồng kích thích phổ. Có như thế mới đảm bảo cho quá trình kích thích phổ ổn định.

5.1.7.2 Vai trò và tác dụng của khí quyển kiểm tra

Trong phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử, để đưa mẫu vào vùng phóng điện và kích thích phổ, người ta phải dùng điện cực than hay graphit tinh khiết, vì nguyên liệu này thỏa mãn được những yêu cầu của nguyên liệu làm điện cực. Nhưng khi dùng nguyên liệu này làm điện cực để kích thích phổ trong môi trường không khí, tất nhiên sẽ có nhiều phổ đám trong phổ của mẫu phân tích. Trong đó chủ yếu là phổ đám của nhóm phân tử CN, MeO. Phổ đám này che lấp nhiều vạch phân tích của nhiều nguyên tố làm khó khăn cho công việc quan sát định tính và định lượng; có khi không thể nào thực hiện được. Vì thế nhất thiết phải loại trừ phổ đám CN. Để loại trừ hay hạn chế sự xuất hiện của phổ đám của các phân tử và nhóm phân tử CN, MeO,.. người ta đã nghiên cứu và nêu ra nhiều biện pháp khác nhau. Song chúng ta có thể khái quát theo ba hướng sau đây:

Cách l: Không dùng điện cực than hay graphit để đưa mẫu vào phóng điện và kích thích phổ, và mẫu phân tích không trộn với bột than quang phổ, mà dùng điện cực kim loại. Nhưng điện cực kim loại thường khó chế tạo thành dạng phù hợp cho quá trình kích thích phổ. Mặt khác kim loại thường nóng chảy ở nhiệt độ cao. Nên không thể dùng hồ quang để kích thích phổ. Mà hồ quang lại là nguồn kích thích tốt cho phân tích mẫu bột. Đồng thời khi phân tích các mẫu quặng, oxit, đất đá,... nếu không trộn thêm bột than quang phổ vào mẫu phân tích làm chất đệm thì việc hóa hơi nguyên tử hóa mẫu rất khó khăn và không ổn định, nhiệt độ của plasma lại thấp. Cho nên điện cực kim loại vẫn không có thể thay thế cho điện cực than được, mà chỉ có thể dùng được trong một vài trường hợp phân tích dung dịch. Vì thế biện pháp này không thích hợp cho tất cả và ít được sử dụng.

Cách 2: Theo cách này, người ta vẫn dùng điện cực than, nhưng thêm vào mẫu phân tích những chất phụ gia thích hợp để hạn chế sự xuất hiện của phổ đám và phổ băng (CN, MeO), ví dụ thêm muối halogen của kim loại kiềm CsCL, CsF, LiF,... Nhưng biện pháp này cũng không triệt để, vì nó chỉ hạn chế bớt, chứ không loại trừ hoàn toàn phổ đám của CN, MeO. Mặt khác, muốn loại trừ được một phần phổ đám, chúng ta phải thêm một lượng lớn chất phụ gia. Như thế trong nhiều trường hợp lại làm giảm cường độ vạch phổ. Điều này không phù hợp với yêu cầu của phép phân tích lượng vết, nghĩa là trong nhiều trường hợp không dùng được biện pháp này.

Cách 3: Cách thứ ba là kích thích phổ trong môi trường khí quyển kiểm tra không có nitơ. Như thế sẽ có khả năng loại trừ được hoàn toàn phổ đám của nhóm phân tử CN mà vẫn dùng được điện cực than và bột than quang phổ làm chất đệm. Đây là phương pháp tốt nhất. Nó chẳng những loại trừ được các băng CN mà còn có nhiều tác dụng tích cực khác. Ngày nay phương pháp này đã được sử dụng rất phổ biến và

không có điều gì phải nghi ngờ nữa về tác dụng có lợi của nó. Sở dĩ như vậy là vì việc kích thích phổ trong môi trường khí quyển trơ này có những ưu việt như sau:

- Phổ của mẫu phân tích là tuyệt đối sạch, không có phổ đám của các phân tử và nhóm phân tử CN, mà thuần khiết là phổ vạch của nguyên tử và Ion. Do đó việc quan sát định tính và định lượng không khó khăn, đặc biệt là trong vùng phổ khả kiến. Ví dụ: Khi xác định Gd-4184,26 Â thì hoàn toàn bị băng CN che lấp. Nhưng nếu kích thích phổ trong môi trường khí quyển kiểm tra của hỗn hợp Al (80%) và oxy (20%) thì vạch phổ đó của Gd là một vạch nhạy, rõ nét và rất thích hợp cho phân tích Gd trong nền đất hiếm.

- Ưu điểm thứ hai là khi kích thích phổ trong môi trường khí quyển kiểm tra, trong nhiều trường hợp cường độ của vạch phổ được tăng lên rõ ràng. Đây chính là một biện pháp để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích. Việc xác định Sm, Eu là một ví dụ về ý nghĩa này (bảng 6.5).

Bảng 6.5

So sánh kết quả trong hai môi trường kích thích phổ

Nguyên tố	Môi trường không khí		Môi trường khí quyển kiểm tra	
	Cường độ	Độ nhạy	Cường độ	Độ nhạy
Eu 4435,60	67	0,0004%	120	0,0001%
Sm 4424,34	65	0,0008%	104	0,0003%

Khi kích thích phổ trong môi trường khí trơ phổ của mẫu thường có nền sáng, nhiều vạch yếu lại biến mất, không xuất hiện. Do đó phổ thu được của mẫu thường ít vạch hơn so với trường hợp kích thích trong không khí.

Trong nhiều trường hợp việc kích thích phổ của mẫu phân tích trong môi trường khí trơ lại tạo ra sự bay hơi chọn lọc thuận lợi đối với nguyên tố phân tích. Điều này rất có ý nghĩa khi phân tích những mẫu có thành phần phức tạp, cũng như thích hợp.

Một ưu điểm nữa là việc kích thích phổ trong môi trường khí quyển kiểm tra trong nhiều trường hợp còn có khả năng loại trừ được ảnh hưởng của nguyên tố cơ sở của mẫu (matrix effect). Đồng thời theo những kết quả nghiên cứu của V. F. Fassel thì việc kích thích phổ trong môi trường khí quyển trơ còn có tác dụng hạn chế được cả hiện tượng tự đảo của nhiều vạch phổ nhạy. Vì thế vùng tuyến tính rộng hơn. Tất nhiên bên cạnh những ưu điểm thì việc kích thích phổ trong môi trường khí kiểm tra cũng có những khó khăn nhất định, như cần có khí trơ, oxy tinh khiết cao (>99,99%), cần có những trang bị phụ trợ. Vì thế, ngày nay trong phép do phổ phát xạ hiện đại ICP-AES, phổ phát xạ của mẫu luôn được kích thích trong môi trường khí trơ argon.

6.1.8 Chất đệm và chất phụ gia trong phân tích phổ phát xạ

Trong phân tích quang phổ phát xạ, mẫu thí nghiệm dù ở dạng rắn, dung dịch hay bột cũng đều được làm bay hơi trong một nguồn sáng, như ngọn lửa đèn khí, hồ quang điện, tia điện, ICP,... nghĩa là mẫu phân tích được chuyển thành trạng thái hơi dưới tác dụng của năng lượng nhiệt. Trong đó các nguyên tử, Ion, và cả phân tử ở trạng thái hơi cũng có thể được kích thích đến phát sáng và cường độ của vạch phổ phát xạ do các nguyên tử đó phát ra được dùng để xác định nồng độ của nó trong mẫu phân tích, vì cường độ vạch phát xạ của một nguyên tố phụ thuộc vào nồng độ của nó trong mẫu phân tích.

Nhưng trong nhiều trường hợp cường độ vạch phổ của một nguyên tố trong mẫu phân tích không những chỉ phụ thuộc vào nồng độ của nó, mà còn bị ảnh hưởng bởi nồng độ của các hợp phần khác có trong mẫu phân tích. Nhất là khi trong hệ có chứa nhiều nguyên tố và thành phần phức tạp mà nguyên tố cần xác định lại là nguyên tố vết. Đó là yếu tố ảnh hưởng tương hỗ giữa các hợp phần trong mẫu phân tích. Đặc biệt là khi thêm vào mẫu phân tích một số hợp chất phụ nào đó thì người ta có thể làm thay đổi cường độ vạch phổ của các nguyên tố. *Các chất thêm vào đó được gọi là chất phụ gia.* Những chất đó khi thêm vào mẫu đã làm thay đổi thành phần của mẫu, và qua đó làm ảnh hưởng đến thành phần của phổ và cường độ của vạch phổ. Các chất phụ gia có thể làm giảm hay cũng có thể làm tăng cường độ vạch phổ của một nguyên tố. Sở dĩ như vậy là vì sự thay đổi thành phần hóa học của mẫu thường ảnh hưởng đến mọi quá trình trong khi kích thích phổ, như:

- Sự thay đổi nhiệt độ plasma,
- Thay đổi nồng độ điện tử (Pe) trong plasma,
- Sự khuếch tán và chuyển vận của các phần tử,
- Các phản ứng hóa học ở điện cực và ở plasma,
- Quá trình hóa hơi của chất mẫu,
- Sự bay hơi và nguyên tử hóa chất mẫu,
- Thời gian tồn tại của các phần tử trong plasma,
- Sự Ion hóa, sự phân li của các chất,
- Sự kích thích phổ của các phần tử trong plasma.

Trong tất cả các thay đổi đó thì *sự thay đổi áp lực điện tử (Pe) và nhiệt độ của plasma là yếu tô chính, có tính chất quyết định.* Còn các thay đổi khác chỉ là hậu quả của hai thay đổi này.

Chất phụ gia được dùng trong phân tích quang phổ có rất nhiều loại khác nhau, nhưng được chia thành một số loại (thành nhóm) theo đặc trưng riêng về tính chất nhiệt động hóa học của chúng trong plasma kích thích phổ, như:

Nhóm 1: Các muối halogen của kim loại kiềm và kiềm thổ: Lia, LiF, NaCl, NaF, CsF, CsCL, AgCl, CaF_2, $CaCL_2$, $MgCl_2$,… và một vài kim loại nặng Ti, Sb, Sn, Ga,...

Nhóm 2: Một số oxit kim loại, như oxit của Ga, Sb, Sn, Ti, Mg, Al, Fe,...

Nhóm 3: Một số muối cacbonat, borat của kim loại kiềm và kiềm thổ, như Na_2CO_3, Li_2CO_3, LiBO2, $BaCO_3$,…

Nhóm 4: Một số halogen của hợp chất hữu cơ, như CF4,…

Nhóm 5: Các đơn chất và hợp chất của lưu huỳnh: S. $CaSO_4$, $SrSO_4$,…

Nhóm 6: Các hợp chất của Si: SiO_2, Na_2Sio_3,…

Các chất phụ gia này có thể làm tăng hoặc làm giảm cường độ của vạch phổ của một nguyên tố. Song một chất phụ gia có thể có một hay nhiều chức năng khác nhau khi chúng được thêm vào mẫu phân tích. Nó có thể là chất đệm, chất mang mẫu, chất chảy, chất pha loãng, chất trợ lực cho sự hóa hơi và bay hơi của mẫu,... nghĩa là tùy từng trường hợp cụ thể mà những vai trò nào là chủ yếu.

1. **Chất đệm**. Là những chất khi thêm vào mẫu có tác dụng ổn định một điều kiện nay một quá trình nào đó trong sự kích thích phổ. Ví dụ đệm cho nhiệt độ plasma, đệm cho áp lực điện tử trong plasma. Điển hình cho loại chất đệm là bột than quang phổ. Bột than quang phổ không những có tác dụng đệm nhiệt độ cho plasma, mà còn làm cho sự bay hơi của mẫu được dễ dàng và ổn định. Mặt khác nó còn giữ cho plasma có nhiệt độ cao thích hợp đối với sự kích thích phổ của nhiều nguyên tố. Vì thế nó rất cần và quan trọng đối với phép phân tích các mẫu bột và mẫu không dẫn điện. Ví dụ: Khi phân tích các mẫu quặng, đất đá, oxit,... người ta thường nghiền chúng thành bột và sau đó trộn với bột than quang phổ theo một tỉ lệ thích hợp. Ngoài bột than, một số muối halogen của các kim loại kiềm cũng là các chất đệm quang phổ, như CsCl, CsF, LiF, LiCl,... Những chất này có tác dụng đệm cho áp lực điện tử (Pê) trong plasma ít thay đổi trong quá trình kích thích phổ. Tất nhiên ngoài tác dụng đệm, các halogen của các kim loại kiềm và kiềm thổ còn có tác dụng duy trì và ổn định dòng điện qua cột khí của plasma.

2. **Chất mang**. Trong nhiều trường hợp khi thêm chất phụ gia vào mẫu thì sự hóa hơi và nguyên tử hóa của các hợp phần trong mẫu lại dễ dàng hơn, nhanh hơn, hoặc ổn định hơn. Những chất phụ gia có tác dụng như thế được gọi là những chất mang. Nó thường là những chất dễ hóa khí, dễ bay hơi. Vì thế khi vào trong mẫu, nó bay hơi có thể kéo theo cả các hợp phần mẫu bay hơi, hoặc tác dụng với các hợp phần của mẫu tạo thành những hợp chất mới dễ hóa hơi. Chính vì thế mà mẫu bay hơi tốt hơn. Tiêu biểu cho các loại chất này là các muối halogen và cacbonat của các kim loại kiềm và một vài kim loại kiềm thổ như CsF, CsCl, LiF, LiCl, NaF, NaCl, Li2Coa, $Na2CO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$. Đồng thời cả bột than quang phổ cũng có tác dụng này rất rõ rệt khi phân tích các mẫu không dẫn điện. Ngoài ra, một số oxit dễ bay hơi của một số nguyên tố như Ga, Sb, cũng là những chất mang. Các chất mang này trong nhiều trường hợp còn có tác dụng làm tăng cường độ vạch phổ.

3. **Chất trợ lực cho sự đất cháy, hóa hơi mẫu**. Thông thường khi phân tích các mẫu bột, đặc biệt là các mẫu không dẫn điện, như các mẫu quặng, đất đá, khoáng sét, thường có hiện tượng khó đốt cháy mẫu, khó hóa hơi và tự bay hơi thường không ổn định. Khi đó công việc phân tích gặp khó khăn và kết quả thu được không lặp lại tốt Lúc này người ta thường thêm vào mẫu những chất làm cho sự cháy, sự hóa hơi và nguyên tử hóa của mẫu được dễ dàng hơn. Những chất như thế được gọi là chất trợ lực cho sự bay hơi của mẫu. Chất điển hình cho loại này lại là bột than quang phổ hay bột graphit quang phổ. Sau đó là bột lưu huỳnh, bột oxit nhôm. Nhưng bột lưu huỳnh và bột ôxit nhôm không thể dùng riêng một mình, mà phải luôn luôn dùng cùng với bột than. Vì thế người ta gọi bột than quang phổ là một chất phụ gia vạn năng.

4. **Chất dẫn điện**. Khi phân tích các mẫu không dẫn điện, vấn đề ổn định dòng điện qua cột khí của plasma hồ quang hay tia lửa điện là một yếu tố rất quan trọng. Vì nếu không, sự phóng điện không ổn định và điều này sẽ đưa đến những kết quả phân tích không tốt. Nguyên nhân chính là do trong những trường hợp đó trong plasma không có nồng độ đủ lớn và ổn định của các phần tử mang điện tích dương và nm (Ion dương và điện tử). Vì thế người ta thường thêm vào mẫu phân tích những hợp chất dễ bay hơi của các kim loại dễ bị Ion hóa (có thế Ion hóa thấp). Những chất đó được gọi là những chất dẫn điện. Đại diện cho nhóm chất này là các muối halogen của các kim loại kiềm như CsF, CsCl, LiF,... Nhờ có những chất này dòng điện qua cột khí được ổn định, và qua đó cũng làm cho sự phóng điện, sự kích thích phổ trong plasma cũng được ổn định. Sở dĩ như vậy là vì những chất này đã cung cấp cho plasma một nồng độ đủ lớn của Ion dương và điện tử, mà yếu tố khác (sự bổ sung khác) về điện tích nm và dương là không đáng kể, nghĩa là duy trì dòng điện ổn định qua cột khí của plasma.

5. **Chất pha loãng**. Là những chất khi thêm vào mẫu phân tích có tác dụng làm loãng nồng độ của các hợp phần trong mẫu, nhưng lại không ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích, ngược lại có khi còn làm tăng cường độ vạch phổ phân tích. Thực tế chứng minh rằng, trong hầu hết các trường hợp phân tích các mẫu quặng, khi pha loãng mẫu bằng bột than quang phổ, muối halogen kim loại kiềm, thì cường độ vạch phổ của các nguyên tố cần xác định chỉ có tăng hoặc không đổi. Ngoài bột than quang phổ thì một số muối cacbonat, halogen của kim loại kiềm và kiềm thổ, một số muối sunfat kim loại kiềm thổ, một vài oxit, ví dụ như Li_2COa, Na_2CO_3, LiF, LiCl, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, SiO_2,… cũng thường được dùng cùng với bột than quang phổ theo những tỉ lệ thích hợp. Tác dụng của chất pha loãng là làm cho phổ của mẫu đơn giản hơn và dễ quan sát. Trong một số trường hợp chất này có tác dụng khử bớt phổ của nguyên tố cơ sở, làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích (bảng 6).

6. **Chất chảy**. Là những chất dễ nóng chảy, có tác dụng làm cho mẫu dễ nóng chảy và dễ hóa hơi. Ví dụ như LiBO2, các muối hydropyrosunphat của kim loại K và Na hay Li. Đối với một số mẫu có thành phần phức tạp, như các mẫu quặng đa kim

loại và chứa những nguyên tố ở dạng hợp chất bền nhiệt, khó bay hơi người ta phải thêm vào mẫu phân tích các chất chảy theo những tỉ lệ phù hợp với mục đích hạ thấp nhiệt độ nóng chảy của mẫu và làm mẫu dễ bay hơi. Ngoài tác dụng ấy, những chất chảy có nhiều trường hợp còn làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố cần nghiên cứu. Ví dụ như LiBO2 trong bảng 6.6.

Bảng 6.6

Vai trò của chất pha loãng mẫu

STT	Mẫu + chất pha loãng tỉ lệ: (gừng)			Cường độ vạch phổ
	Mẫu	Bột than	LiBO2	Fe-248,30 nm
1	1	0	0	0,140
2	1	1	1	0,230
3	1	2	1	0 280
4	1	3	1	0,260

7. **Chất khử nền**. Trong một số trường hợp phân tích quang phổ phát xạ, như các mẫu quặng, thì phổ thu được thường có nền phổ liên tục rất đen, nhất là khi kích thích phổ bằng hồ quang. Có khi nền này che lấp mất cả những vạch phân tích có cường độ nhỏ. Trong những trường hợp như vậy người ta phải thêm vào mẫu những chất có tác dụng làm giảm bớt nền của phổ liên tục. Những chất có tác dụng như thế được gọi là chất khử nền. Chất thuộc loại này thường là một số muối sunphat của kim loại kiềm thổ và một vài oxit: $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, SiO_2, Al_2O_3. Những chất này có thể dùng riêng biệt hay đúng hỗn hợp của hai chất với nhau, nhưng chúng cũng phải được đùng cùng với bột than quang phổ. Ví dụ: Khi xác định V và Ni trong dầu mỡ, người ta thường dùng SiO_2 hay $SrSO_4$ để thêm vào mẫu khi tro hóa mẫu dầu. Những chất này vừa có tác dụng là chất góp, chất bảo vệ hay là ổn định quá trình tro hóa tránh mất mát, mặt khác lại chính là chất khử bớt nền khi ghi phổ của mẫu tro dầu đó.

Trên đây là một số tác dụng quan trọng của chất phụ gia, nhưng sự trình bày và phân loại như thế chỉ là tương đối, vì trong thực tế một chất phụ gia có thể biểu lộ đồng thời nhiều chức năng và tác dụng cùng một lúc. Trong đó có chức năng chính, có chức năng phụ. Ví dụ như bột than quang phổ vừa là chất đệm, vừa là chất mang. Nhưng tác dụng đệm của nó là chính. Vì thế người ta thường gọi bột than quang phổ là chất đệm quang phổ.

Chất phụ gia có nhiều tác dụng khác nhau, nên khi sử dụng nó người ta thường xuất phát từ những mục đích khác nhau. Nhưng có thể khái quát theo hai hướng chính:

- **Hướng I.** Sử dụng chất phụ gia nhằm mục đích gây ra sự bay hơi chọn lọc của một số hợp phần trong mẫu để đảm bảo cho phép phân tích thực hiện dễ dàng và đạt kết quả tốt. Ví dụ: Việc thêm các chất phụ gia là các muối halogen của các kim loại

kiềm thường gây ra sự bay hơi chọn lọc của những nguyên tố vết trong mẫu có khả năng tạo với các halogen những hợp chất dễ bay hơi. Trong những trường hợp này thường kéo theo sự tăng cường độ của vạch phổ. Đó là điều kiện thuận lợi trong phép phân tích nguyên tố vi lượng. Đó cũng là ưu điểm của chất phụ gia.

- **Hướng II.** Người ta sử dụng chất phụ gia nhằm mục đích làm thay đổi các quá trình chính trong sự phóng điện và kích thích phổ của mẫu. Ví dụ: Sự hóa hơi, sự kích thích phổ của một hợp phần trong plasma với mục đích có thể làm tăng hay giảm mạnh cường độ vạch phổ của một nguyên tố. Những kết quả nghiên cứu đến nay đã chứng minh rằng, những yếu tố gây ra các thay đổi trên phải là các phản ứng hóa học trong điện cực và trong sự bay hơi của mẫu khi có mặt của chất phụ gia.

Trong các chất phụ gia thì các halogen của kim loại kiềm và một số kim loại kiềm thổ có ý nghĩa lớn đối với mục đích này, bởi vì sự có mặt một lượng đủ lớn và phù hợp của chất phụ gia như thế trong mẫu phân tích đã làm thay đổi tất cả các quá trình trong điện cực và trong sự kích thích phổ của mẫu.

Trong đó *nhiệt độ và áp lực điện tử trong plasma là các yếu tố chính,* quyết định các yếu tố khác. Những thay đổi đó cuối cùng dẫn đến sự thay đổi cường độ của vạch phổ.

Tác dụng này có thể là dương và cũng có thể là nm, tùy thuộc vào từng trường hợp cụ thể. Tất nhiên trong thực tế phân tích người ta luôn luôn chọn tác dụng nào có lợi cho công việc phân tích, như làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích và làm giảm cường độ vạch phổ của nguyên tố nền.

Về mặt hóa học, khi thêm chất phụ gia vào mẫu phân tích tất nhiên có nhiều phản ứng hóa học khác nhau xảy ra, có phản ứng chính, có phản ứng phụ. Nhưng có thể tạm chia thành mấy loại phản ứng sau:

- Phản ứng oxy hóa;
- Phản ứng sunfua hóa;
- Phản ứng cacbua hóa;
- Phản ứng halogen hóa;
- Phản ứng phân li và phân hủy của các phân tử,...

Trong các loại phản ứng đó thì phản ứng halogen hóa là quan trọng nhất và có ý nghĩa thực tế nhất, vì nhờ phản ứng này các hợp phần của mẫu dễ hóa hơi, đặc biệt là các hợp phần lượng vết, qua đó làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích và làm giảm cường độ vạch phổ của nguyên tố cơ sở và nền.

Chất phụ gia tạo ra phản ứng này là các halogen của kim loại kiềm và một số kim loại kiềm thổ.

Ngược lại với phản ứng halogen hóa, phản ứng sunfua hóa và carbua hóa thường

tạo ra các hợp chất bền nhiệt, khó bay hơi, khó nguyên tử hóa, nghĩa là giảm quá trình bay hơi và nguyên tử hóa của các hợp phần và cuối cùng làm giảm cường độ vạch phổ.

Vì thế phản ứng này được sử dụng để khử bớt phổ của nguyên tố cơ sở.

Xuất phát từ những nghiên cứu đã nêu, ngày nay trong phân tích quang phổ phát xạ người ta thường sử dụng chất phụ gia khác nhau thêm vào mẫu phân tích với những mục đích sau:

1. Tạo điều kiện làm cho quá trình hoá hơi, nguyên tử hóa mẫu, kích thích phổ ổn định, để đảm bảo cho phép phân tích đạt độ chính xác và độ lặp lại cao, nghĩa là thu được kết quả tốt.

2. Tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố nghiên cứu, nghĩa là tăng độ nhạy của phương pháp phân tích để có thể xác định được ở những nồng độ nhỏ mà không phải làm giàu mẫu phân tích (bảng 6.7 và hình 6.4).

3. Loại trừ bớt những ảnh hưởng của các hợp phần cản trở, như phổ nền liên tục, ảnh hưởng của nguyên tố cơ sở, nguyên tố thứ ba.

4. Pha loãng mẫu phân tích để loại bỏ ảnh hưởng của hiện tượng tự đảo, hoặc làm đơn giản phổ của mẫu phân tích để dễ quan sát định tính và định lượng.

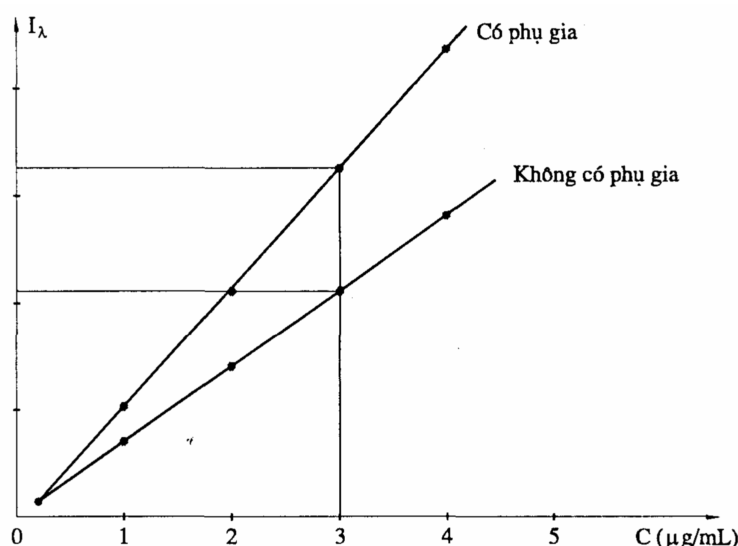
5. Điều chỉnh sự bay hơi của một số hợp phần trong mẫu theo những xu hướng có lợi cho quá trình phân tích một hay vài nguyên tố.

Bảng 6.7

Ảnh hưởng của chất phụ gia đến cường độ vạch phổ

Nguyên tố	Cường độ vạch phổ trong điều kiện		
	Không phụ gia	Có chất phụ gia thêm vào:	
		CsCl (2%)	LiF (2%)
4424,34 Sm	115	138	134
4435,60 Eu	120	148	145
4262,10 Gd	90	105	110

Trên đây là khái quát chung về tác dụng của các loại chất phụ gia khác nhau. Song thực tế phân tích rất là phong phú và phức tạp, nhất là khi phân tích các mẫu quặng có thành phần phức tạp, nhiều vấn đề còn phải được nghiên cứu và bàn bạc thêm theo những kết quả nghiên cứu tiếp tục hiện nay và sau này nữa, đặc biệt là quá trình kích thích phổ phát xạ trong nguồn năng lượng mới ICP của phép đo ICP-AES.



Hình 6.4

Ảnh hưởng của chất phụ gia đến cường độ vạch phổ của Eu 4435,60

6.2 Phân tích quang phổ phát xạ bán định lượng

Phương pháp phân tích quang phổ bán định lượng là phép phân tích đánh giá gần đúng hàm lượng (nồng độ) của một nguyên tố trong mẫu phân tích dựa theo sự quan sát và so sánh độ đen S hay cường độ IM của vạch phổ phân tích.

Phép phân tích quang phổ bán định lượng có nhiều phương pháp khác nhau. Song trong cuốn sách này chỉ nêu hai phương pháp chính còn đang được sử dụng nhiều.

6.2.1 Phương pháp so sánh

Nguyên tắc của phương pháp này là muốn phân tích bán định lượng một nguyên tố X nào đó, trước hết phải chuẩn bị một dãy mẫu đầu của nó có nồng độ từ nhỏ đến lớn.

Ví dụ: Dãy mẫu đầu (mẫu chuẩn) có nồng độ của nguyên tố phân tích X là Cl, C_2, Ca, C4, C5, C8.

Đồng thời cũng chuẩn bị mẫu phân tích C_x trong cùng điều kiện. Sau đó tiến hành ghi phổ của tất cả dãy mẫu đó cùng mẫu phân tích trong một điều kiện phù hợp đã được chọn cho nguyên tố X.

Nhưng để việc quan sát và đánh giá dễ dàng chúng ta nên bố trí phổ theo thứ tự: Cl, C_x, C_2, C_x, C_3, C_x, C_4, C_x, C_5,…

Sau khi thu được kính ảnh ta chọn một vạch phân tích của nguyên tố X và so sánh cường độ của chúng trên tất cả các nồng độ để xem nồng độ C_x nằm trong khoảng

nào của các mẫu đầu.

Nếu độ đen S, hay cường độ của vạch phổ phân tích, ta quan sát nằm giữa độ đen của vạch đó ở nồng độ C_2 và C_3 thì ta nói nồng độ C_x lớn hơn C_2 nhưng lại nhỏ hơn C_3, nghĩa là ta có thể viết:

$$C_2 < C_x < C_3$$

Đó là nội dung của phương pháp so sánh.

Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện. Nhưng mỗi khi phân tích một mẫu lại phải ghi phổ của một dãy mẫu đầu, như thế cũng tốn nhiều mẫu chuẩn, điện cực và mất thì giờ. Phương pháp này thường được ứng dụng phân tích các mẫu dung dịch. Ví dụ, xác định kim loại trong nước khoáng, nước tự nhiên (hình 6.5).

6.2.2 Phương pháp hiện vạch

Nguyên tắc của phương pháp này dựa trên cơ sở số vạch phổ của một nguyên tố xuất hiện càng nhiều khi nồng độ của nguyên tố đó trong mẫu càng lớn, nghĩa là ứng với mỗi một nồng độ nhất định thì có một số vạch phổ xuất hiện trong điều kiện thí nghiệm đã được chọn phù hợp đối với một nguyên tố trong một đối tượng mẫu nhất định.

Ví dụ: ở nồng độ 0,001% của Pb mẫu, và nếu kích thích phổ trong điều kiện hồ quang dòng 10A thì chỉ có ba vạch của Pb: 2614,20; 2802,00; 2833,06 A^o xuất hiện.

Vì vậy muốn phân tích một nguyên tố nào đó, trước hết người ta cũng phải chuẩn bị một dãy mẫu đầu chứa nguyên tố X đó với nồng độ, ví dụ: C_1 C_2, Ca, C_4, C_5, C_6, C_7,…Và Các mẫu phân tích C_{x1}, C_{x2}, trong cùng điều kiện. Sau đó ghi phổ của các mẫu đó trong điều kiện đã chọn. Quan sát phổ thu được của tất cả các nồng độ xem ở mỗi nồng độ có bao nhiêu vạch phổ của nguyên tố phân tích xuất hiện và lập một bảng hiện vạch của chúng ứng với từng nồng độ. Bảng này được dùng để phân tích nguyên tố đó sau này. Bảng 6.8 là một ví dụ về xác định Pb trong quặng theo phương pháp này.

Mẫu	Nồng độ
C_1	0,0005%
C_x	
C_2	0,001%
C_x	
C_3	0,005%
C_x	
C_4	0,01%
C_x	
C_5	0,05%
C_x	
C_6	0,1%
C_x	
C_7	0,2%
...	...

λ (Cu 3247,54 Å)
(Vạch phân tích)

Hình 6.5

Xác định Cu trong nước khoáng theo phương pháp so sánh

Bảng 6.8

Ví dụ về xác định Pb theo phương pháp hiện vạch

Nồng độ Pb (%)	Số vạch xuất hiện tương ứng (A^o)
C_1 0,001	2614,20 ; 2802,00 ; 2933,06
C_2 0,005	Ba vạch trên rõ, có thêm vạch 2663,17 (mờ)
C_3 0,01	Bốn vạch trên rõ, có thêm vạch 2873,30
C_4 0,05	Năm vạch trên rõ nét.
C_5 0,1	Năm vạch trên rõ nét và thêm vạch 2474,38
C_6 0,5	Sáu vạch trên rõ, thêm 2393,61 (còn mờ)
C_7 1,0	Ba vạch đầu to, nhòe, thêm 2401,95; 2443,86
C_8 1,5	Ba vạch đầu nhòe, các vạch sau đậm.
…..	…
C_x	Xuất hiện: 2614,20; 2802,00; 2933,06;2633,17.

Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện và được ứng dụng rất rộng rãi, đặc biệt là trong ngành địa chất, vì ta chỉ cần lập bảng phổ các vạch phổ xuất hiện lần đầu tiên, sau đó có thể sử dụng bảng này để phân tích nguyên đó trong các lần sau, mà không phải ghi phổ lại của mẫu đầu. Trong hai phương pháp bán định lượng đã trình bày, thì phương pháp hiện vạch được sử dụng rộng rãi, nhất là trong nghành địa chất, vì phương pháp đó dễ thực hiện và có nhiều ưu điểm.

6.3 Phân tích quang phổ phát xạ dinh lượng

6.3.1 Phương pháp đường chuẩn

Phương pháp đường chuẩn dựa theo phương trình cơ bản của phép đo phổ phát xạ như đã chỉ ra trong chương II là:

$$I = a.Cb \text{ (a)}$$

hay $$S = \gamma.\ b.\log C + k \text{ (b)}$$

Trong điều kiện b: 1, thì đây là phương trình của đường thẳng có dạng: y= a.x và y: a.x + b.

Phương trình (a) là đối với những máy đo được trực tiếp cường độ phát xạ IM

của vạch phổ, còn phương trình (b) là trường hợp đo độ đen S của vạch phổ trên kính ảnh.

Như vậy, muốn xác định nồng độ C_x của một nguyên tố X trong một mẫu nào đó, trước hết chúng ta phải chuẩn bị một dãy mẫu đầu có chứa nguyên tố X với nồng độ C_1, C_2, Ca, C_4,…Và C_x trong cùng một điều kiện như các mẫu phân tích. Song để dựng 1 đường chuẩn, trong thực nghiệm, ít nhất cần ba mẫu đầu.

Vì thế phương pháp này gọi là *phương pháp ba mẫu đầu,* tức là số mẫu đầu cần thiết để dựng một đường chuẩn. Nhưng trong thực tế, người ta hay dùng 5 mẫu đầu, cũng vì thế phương pháp này được gọi một tên chung là *phương pháp đường chuẩn.*

Sau khi chuẩn bị xong các mẫu đầu và mẫu phân tích, tiến hành hóa hơi, nguyên tử hóa, kích thích phổ, và ghi phổ của các mẫu đó theo những điều kiện phù hợp đã được chọn (theo một quy trình phân tích).

Tiếp đó chọn một cặp vạch phân tích để đo độ đen S hay chọn vạch phân tích để đo cường độ I_λ theo một trong hai phương trình cơ bản trên tùy thuộc vào hệ thống trang bị của phòng thí nghiệm. Tính các giá trị trung bình của cường độ vạch phổ Iλ hay độ đen ΔS tương ứng với từng nồng độ. Như thế ta có:

Bảng 6.9. Dãy chuẩn của phương pháp đường chuẩn

Chất	Dãy chuẩn					
	0	1	2	3	4	5
Chất phân tích X	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Các chất khác (nền, môi trường)	Như nhau trong tất cả các mẫu					
Đo I_λ	I_o	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Đo S_λ	S_o	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5

Rồi từ các cặp giá trị (Δs/log C) hay (I_λ/C) ta dựng đường chuẩn theo hệ tọa độ S - log C (nếu phổ ghi trên kính ảnh ở các máy quang phổ thế hệ 1 và 2) hay I_λ - C. Đường này chính là các đường chuẩn (hay đường cong lấy mẫu) để xác định nồng độ C_x chưa biết của nguyên tố phân tích X. Muốn thế ta chỉ cần đcm các giá trị ΔS_x hay I_x đã có đặt lên trục tung và từ đó kẻ đường song song với trục hoành, nó cắt đường chuẩn tại điểm A, từ điểm A này hạ đường vuông góc với trục hoành, thì ta có được C_x (nếu đo I) hay là $\log C_x$ (nếu đo S) rồi suy ra C_x cần tìm (hình 6.6).

Từ đường chuẩn trên, ngoài việc xác định C_x chúng ta cũng có thể xác định được hệ số a trong phương trình (a) và hệ số k cũng như y; hệ số b trong phương trình (b). Cụ thể là:

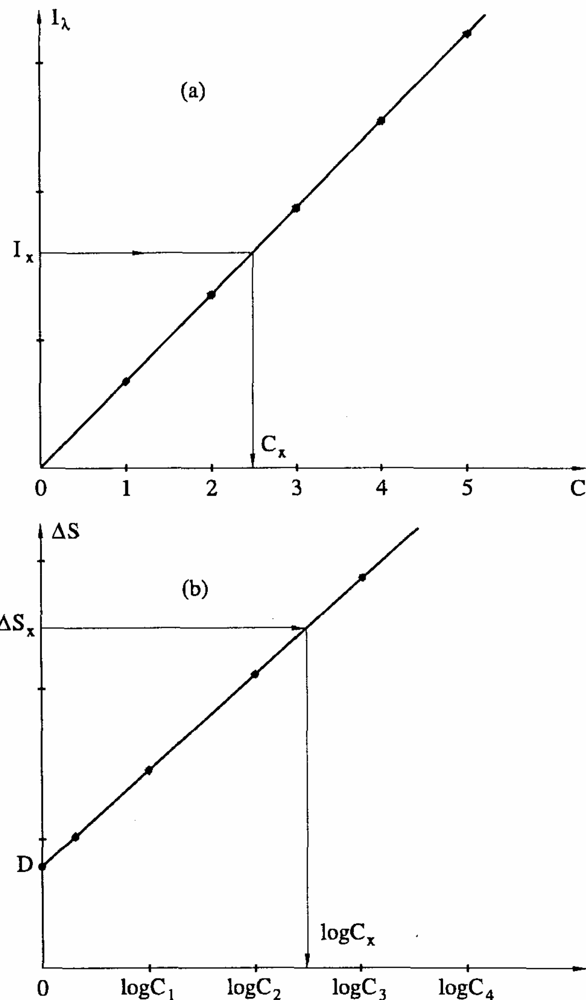
Theo hình 6.6a ta có:

$$a = tg\alpha \quad (6.11)$$

Và theo hình 6.6b ta có:

$$\gamma.b = tg\alpha$$

và k là đoạn OD (6.12)



Hình 6.6

Đường chuẩn phân tích định lượng

(a)- Theo quan hệ I – C; (b)- Theo quan hệ ΔS - logC

Phương pháp này rất thuận lợi khi phân tích hàng loạt mẫu của cùng một đối tượng, vì chỉ cần một đường chuẩn là có thể xác định được rất nhiều mẫu có nồng độ C_x chưa biết.

Nhưng mẫu phân tích và mẫu đầu phải ghi phổ trong cùng một điều kiện và trên cùng một kính ảnh. Vì thế nếu phân tích nhiều đối tượng mà mỗi đối tượng chỉ một hoặc hai mẫu thì tốn mẫu đầu, kính ảnh, thời gian,... Đó chính là điểm chưa ưu việt của phương pháp này. Vì thế xuất hiện phương pháp đồ thị không đổi. Song trong những điều kiện nhất định thì nó cũng vẫn là một phương pháp được ứng dụng phổ biến và có nhiều ưu việt.

6.3.2 Phương pháp đồ thị chuẩn không đổi

Nguyên tắc của phương pháp này là muốn xác định một nguyên tố nào đó, trước hết người ta cũng phải dựng một đường chuẩn như trong phương pháp ba mẫu đầu.

Đường chuẩn này được gọi là đường chuẩn cố định (đường chuẩn không đổi). Nhưng có khác là phổ của các mẫu đầu để dựng đường chuẩn được ghi trên một kính ảnh riêng, gọi là kính ảnh cơ sở; còn phổ của các mẫu phân tích lại được ghi trên một kính ảnh khác, kính ảnh thứ hai - kính ảnh phân tích. Như vậy, muốn xác định được nồng độ C_x chưa biết, ta phải chuyển các giá trị ΔS_{xl} tương ứng đó về các giá trị ΔS_{xo} của kính ảnh cơ sở thì mới chiếu lên đồ thị chuẩn để xác định C_x hay loa C_x được. Để giải quyết vấn đề này người ta có hai cách khác nhau:

- **Cách thứ nhất**: Xác định hệ số chuyển k theo công thức:

$$S_{xo} = k.S_{xl} \qquad (6.13)$$

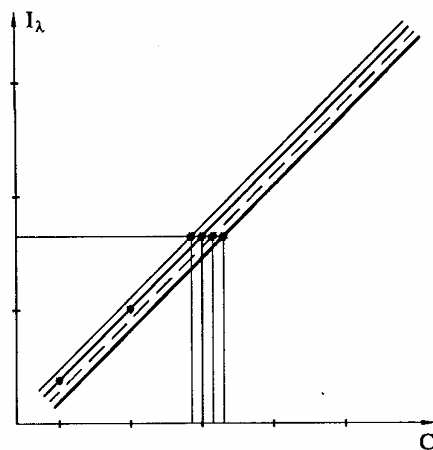
Ở đây k được gọi là hệ số chuyển của giá trị độ đen của vạch phổ giữa hai kính ảnh (kính ảnh cơ sở và kính ảnh phân tích) trong cùng một điều kiện thí nghiệm.

Muốn thế trên kính ảnh phân tích ta ghi lại phổ của một mẫu đầu, ví dụ nồng độ Ca. Như thế trên kính ảnh cơ sở ta đã có ΔS_{xo-3}, và trên kính ảnh phân tích ta cũng có ΔS_{xl-3} và hệ số chuyển k sẽ được tính theo công thức:

$$\frac{\Delta S_{xo-3}}{\Delta S_{xl-3}} = k \qquad (6.14)$$

Sau khi có hệ số k ta đem nó nhân với các giá trị độ đen ΔS_{xl} trên kính ảnh phân tích ta sẽ thu được các giá trị độ đen tương ứng trên kính ảnh cơ sở đã dựng đường chuẩn. Bây giờ chỉ chiếu các giá trị đó vào đường chuẩn cố định là tìm được loa Cx. Rồi từ đó suy ra C_x.

- **Cách thứ hai**: Từ thực tế phân tích khi nghiên cứu các đường chuẩn người ta thấy rằng, trong cùng một điều kiện thí nghiệm, đối với một nguyên tố khi đo trên một cặp vạch phân tích, thì đường chuẩn dựng được từ dãy phổ của các mẫu đầu ghi trên các lần khác nhau của một loại kính ảnh, đều là những đường thẳng song song với nhau hoặc trùng nhau (hình 6.7), nghĩa là các đường đó có cùng hệ số góc.

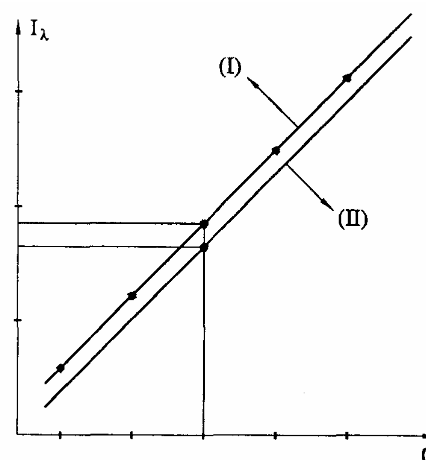


Hình 6.7

Các đường chuẩn của dãy mẫu đầu theo mỗi ngày đo

Phương pháp đồ thị không đổi rất phù hợp đối với phép phân tích hàng loạt mẫu từ ngày này qua ngày khác, vì trong mỗi ngày

phân tích chúng ta không phải ghi phổ lại của toàn bộ dãy mẫu đầu, nên tiết kiệm được thời gian, điện cực, mẫu chuẩn và kính ảnh, nghĩa là có tính kinh tế hơn phương pháp đường chuẩn. Tuy thế, nhưng phương pháp đường chuẩn (Ba mẫu đầu) hay phương pháp đường chuẩn cố định đều giống nhau ở chỗ đều phải chuẩn bị một dãy mẫu đầu có đủ điều kiện của mẫu đầu trong phép phân tích quang phổ định lượng. Điều này nhiều khi không thực hiện được. Đặc biệt đối với những trường hợp mẫu phân tích có thành phần phức tạp mà chúng ta chưa thể biết được chính xác.



Hình 6.8

Đường chuẩn cố định (I) và đường chuẩn phân tích (II)

Vì thế cũng không thể chuẩn bị được một dãy mẫu đầu có thành phần hóa học và vật lí đồng nhất với mẫu phân tích. Đó là thực tế và trong những trường hợp đó thì ảnh hưởng nguyên tố cơ sở và nguyên tố thứ ba đến kết quả phân tích là rất rõ. Điều này thể hiện rõ khi xác định các nguyên tố vi lượng. Lúc này chúng ta phải hoặc là thay đổi nền của mẫu (modify matrix) nếu cách này có hiệu quả, hay là dùng phương pháp thêm tiêu chuẩn.

6.3.3 Phương pháp thêm tiêu chuẩn

Nguyên tắc của phương pháp thêm là muốn xác định một nguyên tố phân tích X nào đó trong mẫu phân tích, người ta dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một dãy mẫu đầu bằng cách lấy một lượng chính xác mẫu phân tích và thêm vào đó những lượng phù hợp và theo từng bậc của nguyên tố X. Nếu gọi mẫu phân tích có nồng độ là C_x thì dãy mẫu chuẩn đó sẽ là (bảng 6.10):

Bảng 6.10

Dãy chuẩn của phương pháp thêm

Chất	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Chất PT X	C_x	C_x	C_x	C_x	C_x	C_x
X thêm vào	0	ΔC_1	ΔC_1	ΔC_1	ΔC_1	ΔC_1
Chất khác	Như nhau tất cả					
Đo được I_λ	I_o	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Hay đo S_λ	S_o	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5

Trong đó các giá trị ΔC_1, ΔC_2, ΔC_3, ΔC_4 là nồng độ dược thêm vào của nguyên tố phân tích X dưới dạng một hợp chất có dạng liên kết phù hợp như trong mẫu phân tích và theo cấp số cộng.

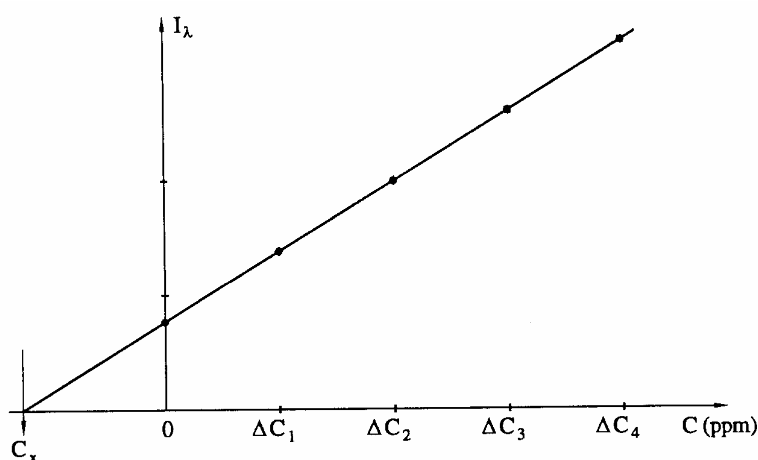
Sau đó cũng tiến hành ghi phổ của dãy mẫu đó theo những điều kiện phù hợp, chọn một cặp vạch để đo độ đen S hay giá trị cường độ I_c tương ứng. Như vậy ứng với mỗi nồng độ ta cũng sẽ có được như trong bảng trên.

Đến đây chúng ta dùng phương pháp ngoại suy để xác định nồng độ C_x chưa biết trong mẫu phân tích. Theo phương pháp này, để xác định C_x chúng ta phải dùng đường chuẩn theo hệ toạ độ I_λ - ΔC. Như vậy, nếu cường độ vạch phổ I_λ được đo trực tiếp thì công việc sẽ đơn giản, ta dựng ngay được đường chuẩn I_λ - ΔC từ những giá trị I_λ đã đo được. Nhưng nếu đo theo các giá trị ΔS thì chúng ta tính để chuyển các giá trị ΔS đó thành giá trị I_λ tương ứng theo công thức:

$$\gamma.\log.I = \Delta S \qquad (6.15)$$

Rồi sau đó cũng dựng đường chuẩn như trên I_λ - ΔC. Đường chuẩn vừa dựng được là một đường thẳng. Nó cắt trục tung tại điểm có tọa độ (I_x, C_x). Bây giờ muốn xác định C_x ta chỉ việc kéo dài đường chuẩn đó ở phía nồng độ nhỏ, đường chuẩn này sẽ cắt trục hoành tại một điểm $C_{x.}$. Đó chính là giá trị nồng độ C_x cần tìm (hình 6.9).

Ta cũng có thể xác định C_x theo cách khác, nghĩa là từ gốc toạ độ chúng ta kẻ đường song song với đường chuẩn và từ giá trị I_X chúng ta kẻ đường song song với trục hoành; hai đường này cắt nhau tại điểm B. Từ B kẻ đường vuông góc với trục hoành, nó cắt trục hoành tại C_x. Đó chính là giá trị nồng độ C_x cần tìm.



Hình 6.9

Đồ thị chuẩn của phương pháp thêm

- **Xác định y**: Nguyên tắc dựa theo hai mẫu chuẩn đã biết chính xác nồng độ ví

dụ: C_1,C_2 ($C_2 > C_1$).

Như vậy ta có: $\Delta S_2 = \gamma.b \log C_2 + k$ (a)

$\Delta S_1 = \gamma.b.\log C_1 + k$ (b)

Lấy (a) trừ (b) ta có:

$$(\Delta S_2 - \Delta S_1) = \gamma.b(\log C_2 - \log C_1)$$

Do đó ta suy ra: $\gamma = \dfrac{(\Delta S_2 - \Delta S_1)}{\log(C_2 / C_1)}$

vì b = 1

6.3.4 Phương pháp theo 1 mẫu chuẩn

a) Khi có mẫu chuẩn

Trong những trường hợp đơn giản, chúng ta không cần pha một dãy chuẩn để dựng đồ thị chuẩn, mà có thể tính ngay giá trị C_x nhờ một mẫu chuẩn Cl của chất phân tích, nghĩa là chúng ta có:

Với mẫu phân tích: $I_x = a.C_x$ (a)

Với mẫu đầu: $I_1 = a.C_1$ (b)

Do đó đem (a) chia cho (b) chúng ta có:

$$C_x = (I_x/I_o).C_1 \qquad (6.17)$$

Như vậy khi đo được giá trị I_x và I_1 ta có tỉ số của chúng, và chỉ việc nhân nó với giá trị Cl là chúng ta có giá trị nồng độ C_x phải tìm theo biểu thức (6.17).

Nhưng cần phải nhớ rằng, nếu đo S trước hết phải tính chuyển các giá trị ΔS sang các giá trị cường độ I tương ứng rồi mới ứng dụng được phương pháp này, giá trị nồng độ chuẩn Cl và cả nồng độ chất phân tích phải nằm trong vùng tuyến tính của phép đo xác định chất đó mà chúng ta đã biết rõ trước.

b) Khi không có mẫu chuẩn

Trong trường hợp này, chúng ta cũng không cần pha một dẫy chuẩn để dựng đồ thị chuẩn, mà dùng ngay 1 mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một mẫu phân tích và 1 mẫu thêm chuẩn theo phương pháp thêm và tính ngay giá trị C_x nhờ một lượng chuẩn ΔC_1 của chất phân tích được thêm vào. Nghĩa là chúng ta có:

Với mẫu phân tích không thêm chuẩn: $I_x = a.Cx$ (a)

Với mẫu đầu phân tích có thêm chuẩn: $I_{tch} = a(C_x + \Delta C_1)$ (b)

Do đó đem (a) chia cho (b) chúng ta có:

$$\text{Cũng} = [I_x/(I_{tch} - I_x)]\Delta C_1 \qquad (6.18)$$

Như vậy khi đo được giá trị I_x và I_{tch} ta có tính được nồng độ C_x phải tìm theo biểu thức (6.18).

Nhưng cần phải nhớ rằng, nếu đo S trước hết phải tính chuyển các giá trị ΔS sang các giá trị cường độ I tương ứng rồi mới ứng dụng được phương pháp này và giá trị nồng độ chuẩn Cl và cả nồng độ chất phân tích phải nằm trong vùng tuyến tính của phép đo xác định chất đó chúng ta đã biết.

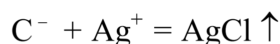
Trên đây là các phương pháp định lượng chủ yếu hay được sử dụng. Tất nhiên mỗi phương pháp đều có những ưu điểm và nhược điểm nhất định của nó, và người dùng tuỳ điều kiện mà áp dụng cho thích hợp.

6.4 Các phương pháp xác định gián tiếp bằng AES

6.4.1 Nguyên tắc

Để xác định gián tiếp các chất không có phổ phát xạ nguyên tử theo phép đo phổ phát xạ nguyên tử, người ta thường dựa theo một trong hai nguyên tắc sau đây và ứng với mỗi loại nguyên tắc đó người ta có một kiểu xác định riêng nhất định theo bản chất của chất phân tích.

- Cách 1: Cho chất cần phân tích X (cần xác định) tác dụng với một thuốc thử là muối của một kim loại có phổ phát xạ nguyên tử trong những điều kiện thích hợp và phản ứng này có tính chất định lượng hoàn toàn. Ví dụ: Để xác định Ion Cl, người ta cho mẫu có Ion Cl tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ trong môi trường axit HNO_3 2%, để sinh ra kết tủa AgCl theo phản ứng:



$$C^{-} + Ag^{+} = AgCl\uparrow$$

Sau đó lọc hay li tnm lấy kết tủa AgCl, hoà tan nó trong dung dịch NH_4OH 5% và xác định hàm lưjng Ag trong dung dịch này, rồi suy ra nồng độ lớn C^{-}, vì theo phản ứng trên, 1 Ion Cl sẽ tương tác với 1 Ion Ag^{+}.

- Cách 2: Dựa theo hiệu ứng của chất cần xác định trong một vùng nồng độ nhất định, nó làm giảm hay làm tăng cường độ vạch phổ phát xạ của một kim loại một cách tuyến tính. Ví dụ: Để xác định Anion F^{1-} ta đo phổ phát xạ của nguyên tố Mg nồng độ 2 ppm, vì trong vùng nồng độ Anion F^{1-} từ 2 - 20 ppm, thì cường độ vạch phổ phát xạ Mg - 285,20 nm sẽ bị giảm một cách tuyến tính theo sự tăng nồng độ F.

6.4.2 Các phương pháp phân tích gián tiếp

6.4.2.1 Theo nguyên tắc thứ nhất

1. Theo phản ứng tạo kết tủa không tan

Theo loại phản ứng này, người ta có thể thực hiện các phản ứng hóa học có tính chất định lượng đã biết, như:

- Tạo kết tủa là muối không tan

Các phản ứng kết tủa định lượng trong hóa học thì có rất nhiều, ví dụ như phản ứng tạo kết tủa: AgCl, AgBr, AgI, $PbSO_4$, $BaSO_4$, v.v...Theo cách này, người ta lấy một lượng nhất định chất mẫu (theo Vml hay a mg) cho tác dụng với một thuốc thử thích hợp và đủ dư, trong điều kiện nhất định để phản ứng kết tủa xảy ra hoàn toàn. Sau đó li tnm hay lọc tách kết tủa khỏi dung dịch, rồi thực hiện xác định kim loại theo một trong hai cách sau:

+ Hoà tan kết tủa và xác định kim loại trong kết tủa, rồi suy ra hàm lượng chất phân tích X.

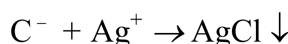
+ Xác định lượng kim loại thuốc thử dư sau khi kết tủa hết chất phân tích còn lại.

Từ đó suy ra lượng kim loại đã phản ứng với chất phân tích X, và tính hàm lượng chất phân tích X.

Cách này thường được sử dụng để xác định các muối: Halogen (F, Cl, Br, I), sunphat (SO_4^{2-}), photphat (PO_4^{3-}), oxalat ($C_2O_4^{2-}$), v.v... Sau đây là các phản ứng đó.

- $C^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$ để xác định Anion Cl^-
- $Br + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow$ để xác định Anion Br^-
- $I^- + Ag^+ \rightarrow AgI\downarrow$ để xác định Anion r
- $C_2O_4^2- + Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$ để xác định Anion $C_2O_4^{2-}$
- $PO_4 + Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow$ để xác định Anion PO_4
- $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$ để xác định Anion SO_4^{2-}
- $SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4\downarrow$ để xác định Anion SO_4^{2-}
- $PO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4+ \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$ để xác định Anion PO_4

Ví dụ: Để xác định hàm lượng Anion Cl^- trong nước, người ta lấy 100 ml mẫu nước, thêm 5 ml HNO_3 65%, thêm 2 ml dung dịch $AgNO_3$ 5 mg/mL Ag (lượng Ag thêm vào là 10 mg), lắc đều, để sinh ra kết tủa AgCl theo phản ứng:



$$C^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$$

Làm muồi kết tủa, sau đó lọc hay li tnm lấy kết tủa AgCl, rửa sạch kết tủa bằng 10ml HNO_3 1%, thu nước lọc và nước rửa định mức thành 100 ml bằng dung dịch HNO_3 1%, và xác định lượng Ag dư trong dung dịch này bằng phép đo phổ phát xạ của nguyên tố Ag. Như thế ta tính được lượng Ag, và suy ra lượng Ag đã phản ứng với muốn Cl, sau đó tính hàm lượng muốn Cr trong mẫu nước, vì theo phản ứng trên, 1 Ion Cl sẽ tương tác với 1 Ion Ag^+.

- Tạo kết tủa là sunphua không tan

Một số chất, ví dụ các hợp chất hữu cơ, dược phẩm thuộc họ thioo (có chứa Ion S^{2-}, trong những điều kiện thích hợp có thể tác dụng với một số Ion kim loại tạo ra hợp

chất sunphua không tan, và cũng được sử dụng để xác định các chất hữu cơ đó.

Ví dụ: Để xác định vitamin B_1 (trong 1 phân tử B_1có 1 Ion S^{2-}), người ta lấy a mg mẫu có B_1 cho tác dụng với b mg $NaPbO_2$ trong môi trường KOH nóng chảy trong ống nghiệm, phản ứng sinh ra PbS rất định lượng là cứ 1 phân tử B_1, thì bao giờ cũng tạo ra 1 phân tử PbS.



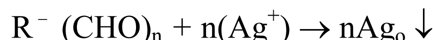
$$\text{1 phân tử vitamin } B_1 + NaPbO_2 \rightarrow PbS\downarrow$$

Sau đó hoà tan hỗn hợp phản ứng trong 20ml dung dịch NH_4C_{11}%, lọc và rửa kết tủa PbS, hoà tan kết tủa PbS trong 15 ml HNO_3 1/1, định mức thành 25 mg và xác định Pb trong dung dịch này. Sau đó suy ra hàm lượng vitamin Bi trong mẫu a mg. theo phản ứng trên.

Phản ứng này trước đây đã được dùng để xác định vitamin B_1, cũng như hàm lượng penicillin trong thuốc, hay trong các sản phẩm thực phẩm, bằng phương pháp khối lượng, nên chỉ xác định được hàm lượng lớn, và tiến hành rất lâu các thao tác kết tủa, sấy khô, cân kết quả. Hiện nay nhờ phép đo phổ AES hay AAS, xác định được cả hàm lượng nhỏ, mà lại nhanh.

2. Theo phản ứng khử muối kim loại

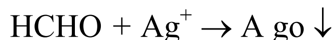
Đây chính là phản ứng tráng gương, phản ứng khử Ion Ag về Ag^+ kim loại, dùng thuốc thử Tulen, là phản ứng để xác định các chất andehit. Vì thế phản ứng này chủ yếu được dùng để xác định hàm lượng các chất có chức andehit trong phân tử. Trong phản ứng này, cứ 1 nhóm chức andehit - CHO trong phân tử chất, thì luôn giải phóng ra 1 nguyên tử Ag.



$$R^- \ (CHO)_n + n(Ag^+) \rightarrow nAg_o\downarrow$$

Vì thế cách này hiện nay được sử dụng để xác định các hợp chất hữu cơ có chứa andehit dạng $R\text{-}(CHO)_n$, chủ yếu là theo phản ứng tráng gương.

Ví dụ: Để xác định hàm lượng andehit fomic, ta lấy V ml mẫu cho tác dụng với V ml thuốc thử Tulen, khi đun nóng nhẹ, quá trình khử Ion Ag^+ xảy ra theo phản ứng:



$$HCHO + Ag^+ \rightarrow A\ go\downarrow$$

Như vậy, kim loại Ag được giải phóng và bám vào thành ống nghiệm. Sau đó loại bỏ dung dịch, hoà tan kết tủa Ag kim loại bằng 10 ml axit HNO_3 1/1 nóng, đun nhẹ cho tan hết, định mức thành 25 ml, và xác định Ag trong dung dịch này. Theo kết quả nồng độ Ag, ta suy ra hàm lượng andehit trong V ml mẫu theo phản ứng trên.

3. Theo phản ứng hoà tan một kim loại

Một số chất, mà chủ yếu ở đây là các axit hữu cơ có khả năng hoà tan các kim loại hoạt động như Cd, hay Zn rất định lượng, nên cũng được sử dụng để xác định nó, theo phản ứng tạo ra muối tan như sau:



$$2R\text{-}(COOH) + Zn \rightarrow (R\text{-}COO)_2Zn$$

Sau đó li tnm lấy dung dịch muối này và xác định nồng độ Zn bằng phép đo phổ phát xạ của Zn, rồi suy ra nồng độ (hàm lượng) axit R-COOH đã tác dụng với Zn kim loại sinh ra dung dịch muối $Zn(R\text{-}COO)_2$.

4. Theo phản ứng tạo hợp chất phức bền chiết được

Cách này dùng để xác định một số Anion, hay chất hữu cơ, nghĩa là các Anion nào có thể tác dụng được với một Ion kim loại tạo ra được một hợp chất phức bền trong một điều kiện nhất định và chiết ra được khỏi dung dịch mẫu, thì đều có thể sử dụng để xác định các Anion đó.

Ví dụ: Xác định Anion CNS^{-1} qua phản ứng của Anion này với dung dịch muối FeCla trong môi trường pH=1, theo phản ứng:



$$Fe^{3+} + CNS \rightarrow Fe(CNS)$$

Sau đó chiết phức Fe(CNS) vào dung môi etyl đe và xác định Fe trong dịch chiết này (có thể giải chiết phức vào dung dịch HCI 2M, và xác định Fe trong dung dịch giải chiết này). Sau đó ta cũng tính được nồng độ lớn CNS trong mẫu phân tích.

5. Theo phản ứng tạo hợp chất dị đa

Cách này thường được dùng để xác định P, Si, qua thuốc thử molipdic trong môi trường axit nước đặc 6M, để sinh ra hợp chất dị đa của P với Mo, mà chúng ta đã dùng trong phân tích hóa học để xác định P trong đất trồng bằng phương pháp trung hòa. Cách làm cũng hoàn toàn tương tự như thế, nhưng ở đây sau khi có được hợp chất kết tủa dị đa của P, người ta hoà tan nó trong kiềm 0,5 M và xác định hàm lượng của nguyên tố molipden, bằng phổ phát xạ của Mo, sau đó suy ra hàm lượng P trong mẫu phân tích, theo phản ứng sau.

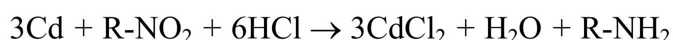


$$PO_4 + NH^{4+} + MoO_4^{2-} + HNO_3 \rightarrow (NH_4)^3[P(Mo_3O_{10})4]\downarrow$$

Hợp chất dị đa của P

6. Phản ứng khử hợp chất có nhóm Nitro ($-NO_2$)

Một số hợp chất Nitro trong môi trường pH thích hợp có thể bị khử về amin ($R\text{-}NO_2 \rightarrow R\text{-}NH_2$) bằng kim loại hoạt động, ví dụ như Cd, Zn,… rất định lượng, và phản ứng này đã được sử dụng để xác định một số hợp chất hữu cơ có nhóm nitro, ví dụ như xác định Chloramphenicol, qua chuẩn độ lượng Ion Cd(II) sinh ra trong phản ứng hay đo phổ phát xạ nguyên tử (AES hay ICP-OES) của dung dịch Ion kim loại Cd(II). Ví dụ trong môi trường axit loãng (HCl 0,05M), bột kim loại xốp Cd khử nhóm $-NO_2$ về NH_2 hoàn toàn định lượng theo phản ứng sau.



$$3Cd + R\text{-}NO_2 + 6HCl \rightarrow 3CdCl_2 + H_2O + R\text{-}NH_2$$

Chloramphenicol

Như vậy sau khi phản ứng kết thúc, ly tnm lấy dung dịch Anion $CdCl_2$ và xác định Cd bằng phép đo AES và suy ra hàm lượng Chloramphenicol theo phản ứng trên.

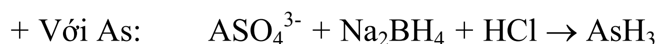
Với cách này có thể xác định được Chloramphenicol đến độ nhạy 0,005 ppm.

Hoàn toàn tương tự, nhiều hợp chất hữu cơ nitro đều có thể xác định gián tiếp theo phép đo phổ hấp thụ nguyên tử.

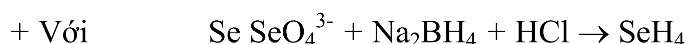
7. Theo phản ứng tạo hợp chất hydrua bay hơi

Đây là phản ứng của một số Anion của một số nguyên tố với nguyên tử hydro mới sinh tạo ra hợp chất khí hydrua dạng MeHn (với n = 3,4,5,và 6). Ví dụ: HgH_2, AsHa, ASH_5, SbH_3, SbH_5, SeH_4, SeH_8, TeH_4, TeH_3, v.v... Phản ứng này rất định lượng, trong những điều kiện phù hợp cho mỗi chất. Vì thế nó cũng được sử dụng để xác định các nguyên tố Hg, As, Se, Te.. trong các đối tượng khác nhau, như trong quặng, trong nước, trong thực phẩm,.. bằng phép đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử. Song trước hết là mẫu phân tích cần được xử lí để đưa các nguyên tố này về dạng muối của Ion tan trong dung dịch nước môi trường axit, ví dụ $HgCl_2$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, Na_3AsO_4, Na_2SeO_0, Na_2TeO_4. Sau đó thực hiện theo các phản ứng sau:

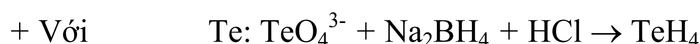

+ Với Hg: $HgCl_2 + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow HgH_2$


+ Với As: $ASO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow AsH_3$


$ASO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow ASH_5$


+ Với Se $SeO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow SeH_4$


$SeO_4^{3-} + NA_2BH_4 + HCl \rightarrow SeH_6$


+ Với Te: $TeO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow TeH_4$


$TeO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow TeHs$

Các khí hydrua sinh ra trong các phản ứng trên được khí argon dẫn vào hệ thống nguyên tử hóa mẫu của máy và đo phổ của các nguyên tố theo các điều kiện thích hợp cho mỗi nguyên tố.

Theo kĩ thuật này, hiện nay người ta có riêng một hệ phương pháp hóa hơi và nguyên tử hóa lạnh qua việc tạo hợp chất khí hydrua dễ bị phân huỷ phục vụ việc tách và xác định các nguyên tố nói trên. Phương pháp này có độ nhạy rất cao, cỡ 1-5 ng. Các hãng sản suất máy đo AES và AAS đều có bán bộ trang bị cho kĩ thuật này với các kiểu khác nhau, từ đơn giản đến hoàn chỉnh và tự động.

6.4.2.2 Theo nguyên tắc hai

1. Theo tác dụng làm giảm cường độ vạch phổ

Theo cách này, người ta cho chất phân tích X (cần xác định) tác dụng với dung dịch muối của một kim loại có phổ phát xạ nhạy ở một nồng độ nhất định phù hợp và không đổi để tạo thành hợp chất bền, và hợp chất này sẽ làm giảm cường độ vạch phổ phát xạ của kim loại một cách tuyến tính trong một vùng nồng độ nhất định của chất cần xác định X, nghĩa là ở đây chúng ta có cường độ vạch phổ (lúc phô) có giá trị

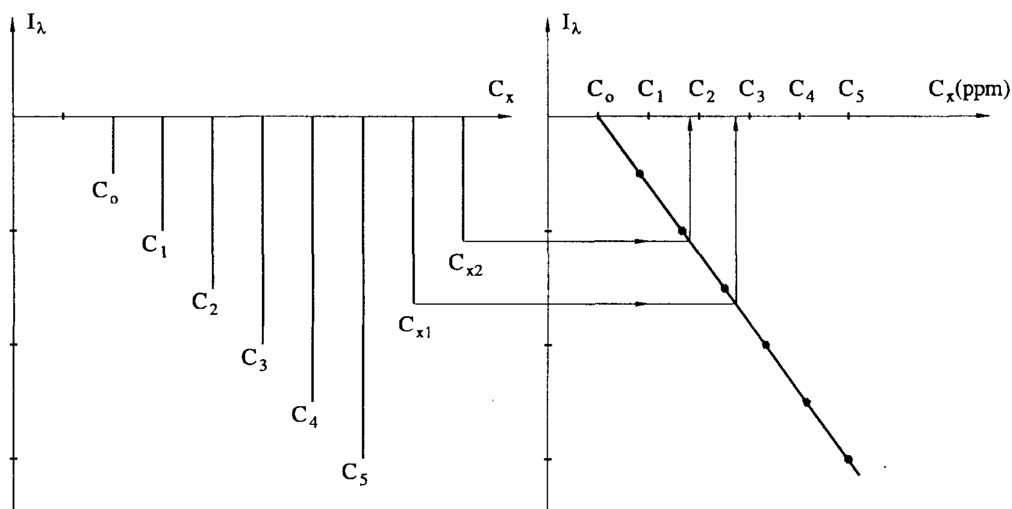
nm.Ví dụ để xác định Anion F^- người ta dùng Mg có nồng độ 2 ppm (2 μg/mL) và đo vạch phổ phát xạ của Mg-285,20 nm. và định lượng F^- theo phương pháp đường chuẩn. Dãy chuẩn được pha theo bảng sau.

Bảng 6.11

Dãy chuẩn để xác định nồng độ Anion F^-

Các chất	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
Ng độ Mg(ppm)	2	2	2	2	2	2	2
Ng.độ F (ppm)	0	2	4	6	8	10	C_x
HCl (%)	1	1	1	1	1	1	1
	Các chất khác như nhau						
Đo I_λ (Mg285,20 nm)	I_o	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_x

Sau đó dựng đường chuẩn và phát hiện nồng độ lớn F trong mẫu phân tích C_x (hình 6.10).



Hình 6.10a

Các pic phổ

Hình 6.10b

Đường chuẩn phân tích F

2. Theo tác dụng làm tăng cường độ vạch phổ

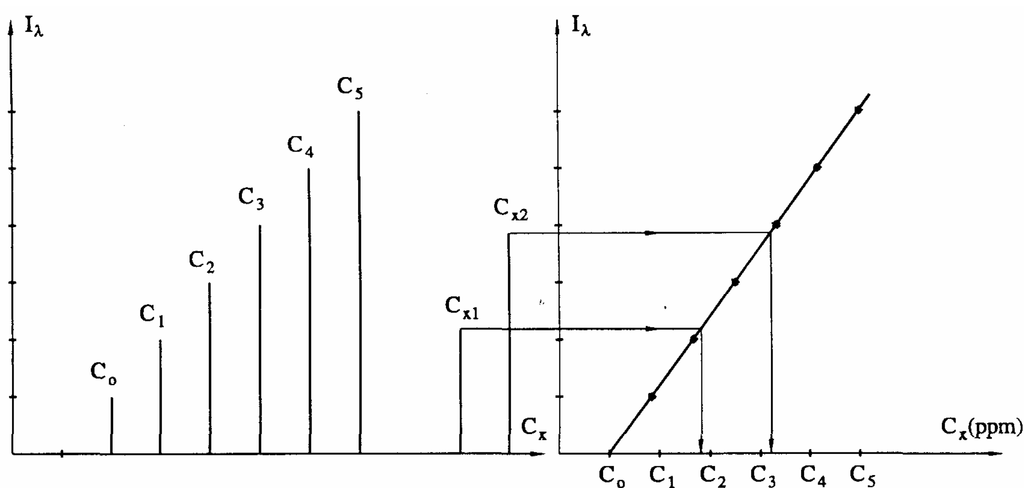
Cũng hoàn toàn tương tự như nguyên tắc của cách trên, nhưng có khác là khi có mặt của chất phân tích X thì cường độ vạch phổ của nguyên tố kim loại lại được tăng tuyến tính theo sự tăng nồng độ của chất phân tích X có trong mẫu với một vùng nhất định.

Ví dụ: Trong mẫu dung dịch thì phổ phát xạ của Zr, hay Ca khi có mặt của glucose, amino axit, hay protein, v.v. trong vùng nồng độ từ n.10^{-4} - n.10^{-5} mol/l sẽ được tăng theo tuyến tính. Tính chất này đã được sử dụng để xác định glucose trong các đối tượng mẫu sinh học (hình 6.11).

Bảng 6.11

Dãy chuẩn để xác định nồng độ Protein

Các chất	Dãy chuẩn						
	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
Nồng độ Ca(ppm)	2	2	2	2	2	2	2
Protein (mm)	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	C_x
HCl (%)	1	1	1	1	1	1	1
Các yếu tố khác	Như nhau tất cả, như môi trường, chất đệm, v.v.						
Đo I_λ (Ca-422,70 nm)	I_o	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_x



Hình 6.11a
Các pic phổ

Hình 6.11b
Đường chuẩn phân tích

Phần II

Chương 7
NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG CỦA PHÉP ĐO ASS

7.1 Sự xuất hiện phổ hấp thụ nguyên tử

Như chúng ta đã biết, vật chất được cấu tạo bởi các nguyên tử và nguyên tử là phần tử cơ bản nhỏ nhất còn giữ được tính chất của nguyên tố hóa học. Nguyên tử lại bao gồm hạt nhân nguyên tử nằm ở giữa và chiếm một thể tích rất nhỏ (khoảng 1/10.000 thể tích của nguyên tử) và các điện tử (electron) chuyển động xung quanh hạt nhân trong phần không gian lớn của nguyên tử. Trong điều kiện bình thường nguyên tử không thu và cũng không phát ra năng lượng dưới dạng các bức xạ. Lúc này nguyên tử tồn tại ở trạng thái cơ bản. Đó là trạng thái bền vững và nghèo năng lượng nhất của nguyên tử. Nhưng khi nguyên tử ở trạng thái hơi tự do, nếu ta chiếu một chùm tia sáng có những bước sóng (tần sối xác định vào đám hơi nguyên tử đó, thì các nguyên tử tự do đó sẽ hấp thụ các bức xạ có bước sóng nhất định ứng đúng với những tia bức xạ mà nó có thể phát ra được trong quá trình phát xạ của nó. Lúc này nguyên tử đã nhận năng lượng của các tia bức xạ chiếu vào nó và nó chuyển lên trạng thía kích thích có năng lượng cao hơn trạng thái cơ bản. Đó là tính chất đặc trưng của nguyên tử ở trạng thái hơi. Quá trình đó được gọi là *quá trình hấp thụ năng lượng của nguyên tử tự do ở trạng thái hơi và tạo ra phổ nguyên tử của nguyên tố đó. Phổ sinh ra trong quá trình này được gọi là phổ hấp thụ nguyên tử.*

Nếu gọi năng lượng của tia sáng đã bị nguyên tử hấp thụ là XE thì chúng ta có:

$$\Delta E = (C_m - E_o) = hv \qquad (7.1)$$

hay là.

$$\Delta E = h.c / \lambda \qquad (7.2)$$

trong đó E_o và C_m là năng lượng của nguyên tử ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích m; h là hằng số Plank; c là tốc độ của ánh sáng trong chân không; λ là độ dài sóng của vạch phổ hấp thụ.

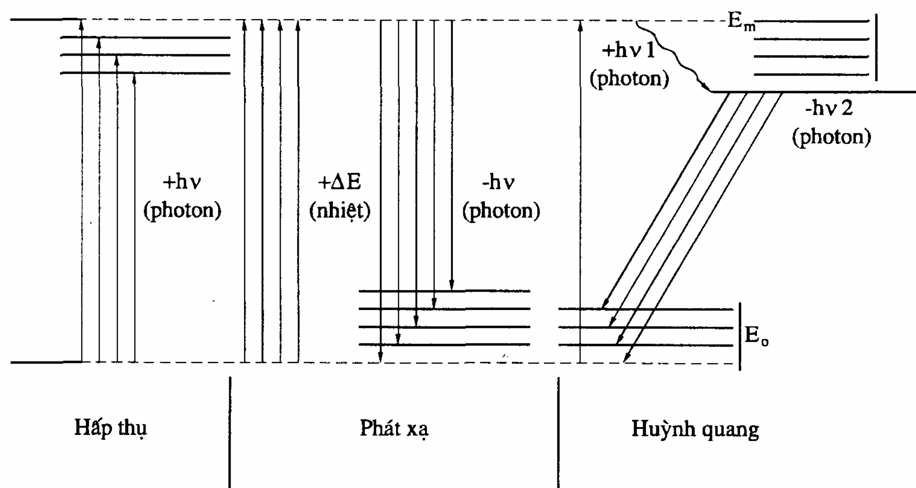
Như vậy, ứng với mỗi giá trị năng lượng ΔE; mà nguyên tử đã hấp thụ ta sẽ có một vạch phổ hấp thụ với độ dài sóng đi đặc trưng cho quá trình đó, nghĩa là phổ hấp thụ của nguyên tử cũng là phổ vạch.

Nhưng nguyên tử không hấp thụ tất cả các bức xạ mà nó có thể phát ra được trong quá trình phát xạ. *Quá trình hấp thụ chỉ xảy ra đối với các vạch phổ nhạy, các vạch phổ đặc trưng và các vạch cuối cùng của các nguyên tố.* Cho nên đối với các vạch phổ đó quá trình hấp thụ và phát xạ là hai quá trình ngược nhau (hình 7.1). Theo phương trình (7.1), nếu giá trị năng lượng ΔE là dương ta có quá trình phát xạ; ngược lại khi giá trị ΔE là nm ta có quá trình hấp thụ. Chính vì thế, tùy theo từng điều kiện cụ thể của nguồn năng lượng dùng để nguyên tử hóa mẫu và kích thích nguyên tử mà quá trình nào xảy ra là chính, nghĩa là nếu kích thích nguyên tử:

+ Bằng năng lượng C_m ta có phổ phát xạ nguyên tử,

+ Bằng chùm tia đơn sắc ta có phổ hấp thụ nguyên tử.

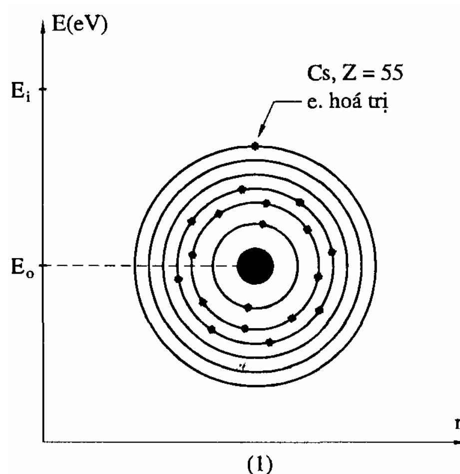
Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử đám hơi nguyên tử của mẫu trong ngọn lửa hay trong cuvet graphit là môi trường hấp thụ bức xạ (hấp thụ năng lượng của tia bức xạ) Phần tử hấp thụ năng lượng của tia bức xạ hv là các nguyên tử tự do trong đám hơi đó. Do đó, muốn có phổ hấp thụ nguyên tử *trước hết phải tạo ra được đám hơi nguyên tử tự do, và sau đó chiếu vào nó một chùm tia sáng có những bước sóng nhất định ứng đúng với các tia phát xạ nhạy của nguyên tố cần nghiên cứu.* Khi đó các nguyên tử tự do sẽ hấp thụ năng lượng của chùm tia đó và tạo ra phổ hấp thụ nguyên tử của nó.

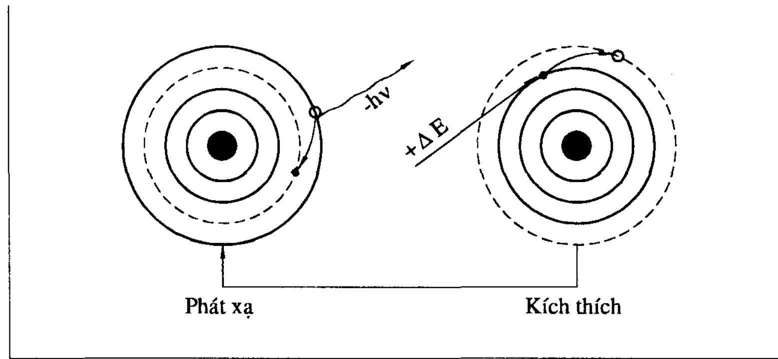


Quá trình phát xạ và hấp thụ của một nguyên tử E_o: Mức năng lượng ở trạng thái cơ bản; cm: Mức năng lượng ở trạng thái kích thích; ΔE: Năng lượng nhận vào (kích thích);

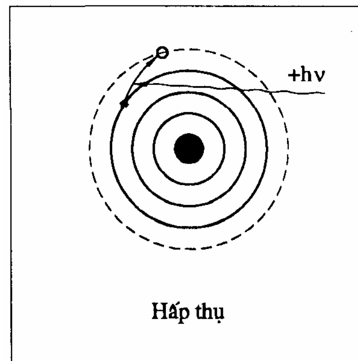
+ hv: Photon kích thích;

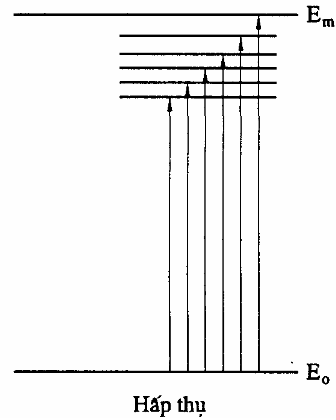
+ hv: Photon phát xạ.





(2)





(3)

Hình 7.1

Sơ đồ phân bố năng lượng trong nguyên tử

7.2 Cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử

Nghiên cứu sự phụ thuộc của cường độ một vạch phổ hấp thụ của một nguyên tố vào nồng độ C của nguyên tố đó trong mẫu phân tích, lí thuyết và thực nghiệm cho thấy rằng, trong một vùng nồng độ C nhỏ của chất phân tích, mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ hấp thụ và nồng độ N của nguyên tố đó trong đám hơi cũng tuân theo định luật Lambe Bear, nghĩa là nếu chiếu một chùm sáng cường độ ban đầu là I_o qua đám hơi nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích nồng độ là N và bề dầy là L cm, thì chúng ta có:

$$I = I_o.e^{-K_v N.L} \qquad (7.3)$$

trong đó K_v là hệ số hấp thụ nguyên tử của vạch phổ tần số v và K_v là đặc trưng riêng cho từng vạch phổ hấp thụ của mỗi nguyên tố và nó được tính theo công thức:

$$K_v = K_o.e^{-\frac{A}{2RT}\frac{(v-v_o)^2}{(v)^2}} \qquad (7.4)$$

K_o là hệ số hấp thụ tại tnm của vạch phổ ứng với tần số v_o.

A là nguyên tử lượng của nguyên tố hấp thụ bức xạ.

R là hằng số khí.

T là nhiệt độ của môi trường hấp thụ (^oK).

Nếu gọi A_λ là cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử, từ công thức (7.3) chúng ta có:

$$A_\lambda = \frac{\log I_o}{I} = 2{,}303.K_v.N.L$$

hay là: $A_\lambda = 2{,}303.K_v.N.L$ (7.5)

Ở đây A chính là độ tắt nguyên tử của chùm tia sáng cường độ I_o sau khi qua môi trường hấp thụ. A phụ thuộc vào nồng độ nguyên tử N trong môi trường hấp thụ và phụ thuộc cả vào bệ dầy L của lớp hấp thụ (bề dầy chùm sáng đi qua). Nhưng trong máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, thì chiều dài của đèn nguyên tử hóa hay cuvet graphit là không đổi, nghĩa là L không đổi, nên giá trị A chỉ còn phụ thuộc vào số nguyên tử N có trong môi trường hấp thụ. Như vậy cường độ của vạch phổ hấp thụ sẽ là:

$$A_\lambda = k.L \quad (7.6)$$

với $k = 2{,}303.K_v.L$

trong đó K là hệ số thực nghiệm, nó phụ thuộc vào các yếu tố.

Hệ số hấp thụ nguyên tử K_v của vạch phổ hấp thụ,

- Nhiệt độ của môi trường hấp thụ, và
- Bề dày của môi trường hấp thụ L.

Song công thức (7.6) chưa cho ta biết mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ C của nguyên tố phân tích trong mẫu. Tức là qua hệ giữa N và C. Đây chính là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích. Nghiên cứu quá trình này, lí thuyết và thực nghiệm chỉ ra rằng, mối quan hệ giữa nồng độ N và nồng độ C trong mẫu phân tích được tính theo biểu thức sau:

$$N = 3.10^{12} x \frac{F.W.s.n.R_0}{Q.T.n_T} C^b \quad (7.7)$$

Đây là công thức tổng quát tính giá trị N trong ngọn lửa nguyên tử hóa mẫu theo Winefordner và Vicker. Trong đó:

F là tốc độ dẫn mẫu vào hệ thống nguyên tử hóa (ml/phút),

W là hiệu suất aerosol hóa mẫu,

s là hiệu suất nguyên tử hóa,

nR_o là số phân tử khí ở nhiệt độ ban đầu (ambient), T_o(^oK),

n_T là số phân tử khí ở nhiệt độ T(^oK) của ngọn lửa nguyên tử hóa,

- Q là tốc độ của dòng khí mang mẫu vào buồng aerosol hóa (lít/phút),

- C là nồng độ của nguyên tố phân tích có trong dung dịch mẫu.

Phương trình (7.6) cho ta biết mối quan hệ giữa A và N, phương trình (7.7) cho ta biết mối quan hệ giữa N và C. Mối quan hệ này rất phức tạp, nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện nguyên tử hóa mẫu, phụ thuộc vào thành phần vật lí, hóa học, trạng thái tồn tại của nguyên tố ở trong mẫu. Nhưng nhiều kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, trong một giới hạn nhất định của nồng độ C, thì mối quan hệ giữa N và C có thể được biểu thị theo công thức:

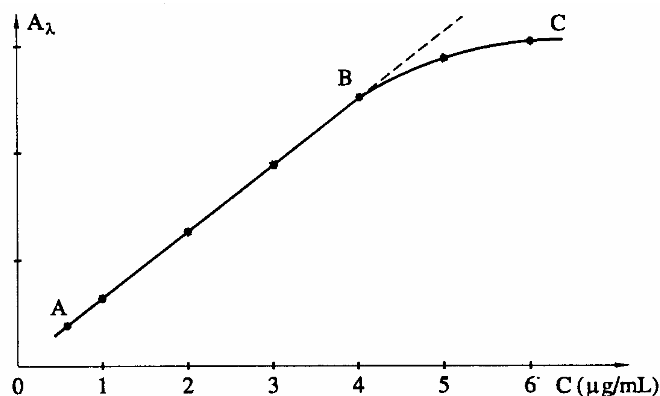
$$N = K_a.C^b \qquad (7.8)$$

trong đó K_a là hằng số thực nhiệm, phụ thuộc vào tất cả các điều kiện hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu; còn b được gọi là hằng số bản chất, phụ thuộc vào từng vạch phổ của từng nguyên tố, b có giá trị bằng 1 và nhỏ hơn 1, tức là 0 < b <=l. Giá trị b = 1 khi nồng độ C nhỏ và ứng với mỗi vạch phổ của mỗi nguyên tố phân tích, ta luôn luôn tìm được một giá trị $C = C_o$ để b bắt đầu nhỏ hơn 1, nghĩa là ứng với:

+ Vùng nồng độ $C_x < C_o$, thì luôn luôn có b = 1, nghĩa là mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ C_x của chất phân tích là tuyến tính có dạng của phương trình y = ax.

+ Vùng nồng độ $C_x > C_o$ thì b luôn nhỏ hơn 1, tức là b tiến về 0, tất nhiên là không bằng 0. Như vậy trong vùng này mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ và nồng độ C_x của chất phân tích là không tuyến tính.

Nên C_o được gọi là giới hạn trên của vùng tuyến tính.



Hình 7.2

Mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ A_λ và nồng độ chất C_x

AB: Vùng tuyến tính(b=1), BC:Vùng không tuyến tính (b<1).

Đến đây kết hợp phương trình (7.6) và (7.8) chúng ta có:

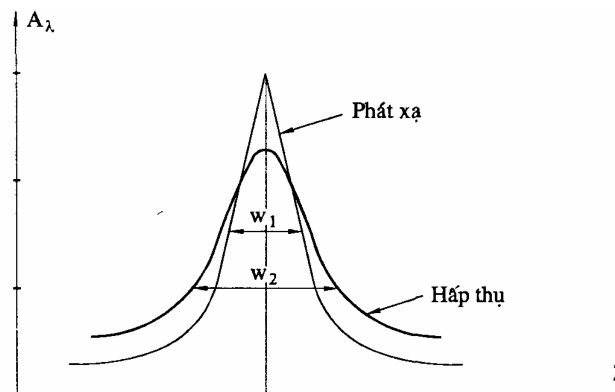
$$A_\lambda = a.Cb \qquad (7.9)$$

trong đó $a = K.K_a$ và được gọi là hằng số thực nghiệm, phụ thuộc vào tất cả các điều kiện thực nghiệm để hóa hơi và nguyên từ hóa mẫu, như đã trình bày ở trên. Chính do thực tế này mà trong một phép đo định lượng xác định một nguyên tố phải giữ cho các điều kiện hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu ổn định và không đổi. *Phương trình (7.9) được gọi là phương trình cơ sở của phép đo đinh lượng các nguyên tố theo phổ hấp thụ nguyên tử của nó.* Đường biểu diễn của phương trình này có 2 đoạn, một đoạn thẳng (trong đoạn này b = 1), và quan hệ giữa A_λ và C là tuyến tính) và một đoạn cong, trong đoạn này b < 1 (hình 7.2).

7.3 Cấu trúc của vạch phổ hấp thụ nguyên tử

Các vạch phổ hấp thụ nguyên tử cũng có cấu trúc nhất định như các vạch phổ phát xạ tương ứng với nó. Nhưng vạch phổ hấp thụ thường không đơn sắc như vạch phổ phát xạ. Điều đó có nghĩa là độ rộng của vạch phổ hấp thụ thường lớn hơn độ rộng của vạch phổ phát xạ tương ứng (hình 7.3).

Độ rộng vạch phổ hấp thụ được xác định bởi nhiều yếu tố và nó là tổng nhiều độ rộng riêng phần của các yếu tố khác nhau, một cách tổng quát, độ rộng toàn phần của vạch phổ hấp thụ bao gồm các độ



Hình 7.3

Độ rộng của vạch phổ phát xạ (w1) và hấp thụ (w2)

- Độ rộng tự nhiên, H_n.
- Độ rộng kép, H_d.
- Độ rộng Lorenz, H_L.
- Độ rộng cấu trúc tinh vi, H_c.

Tức là:

$$H_t = (H_n + H_d + H_L + H_c)$$

- Độ rộng tự nhiên, H_n. Trong bốn yếu tố trên, độ rộng tự nhiên H_n được quyết định bởi hiệu số của bước chuyển giữa hai mức năng lượng của nguyên từ ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích. Độ rộng này phụ thuộc vào thời gian lưu của nguyên tử ở trạng thái kích thích, và được tính theo công thức:

$$H_n = \frac{1}{2\pi t_m} \qquad (7.10)$$

trong đó tm là thời gian lưu của nguyên tử ở trạng thái kích thích m. Đa số các trường hợp, độ rộng tự nhiên của vạch phổ hấp thụ thường không vượt quá $1.10^{-3}cm^{-1}$ (bảng 7.1).

Bảng 7.1

Độ rộng tự nhiên của một một số vạch phổ hấp thụ

Vạch phổ hấp thụ ng.tử	Độ rộng Hà Nội ($cm^{-}1.10^{-4}$)
Hg-253,70 nm	0,50
Na-589,90 nm	3,50
Cd-228,80 nm	2,70

- Độ rộng kép, H^{d-} khác với độ rộng tự nhiên, độ rộng kép lại được quyết định bởi sự chuyển động nhiệt của nguyên tử tự do trong môi trường hấp thụ theo hướng cùng chiều hay ngược chiều với chuyển động của phôtôn trong môi trường đó. Vì thế độ rộng này phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ của môi trường hấp thụ. Một cách gần đúng, độ rộng kép được tính theo công thức:

$$H_d = 1{,}76.10^{-5}.v_o\sqrt{T/A} \qquad (7.11)$$

ở đây, T là nhiệt độ của môi trường hấp thụ (^oK), A là nguyên tử lượng của nguyên tố hấp thụ bức xạ và v_o là tần số trung tnm của vạch phổ hấp thụ.

Như vậy, độ rộng kép phụ thuộc vào ba yếu tố T, A và v_o. Nói chung, độ rộng này của hầu hết các vạch phổ hấp thụ nguyên tử thường nằm trong khoảng từ $n.10^{-3}$ đến $n.10^{-1}$ cm^{-1} (bảng 7.2).

Bảng 7.2

Độ rộng kép của một số vạch phổ hấp thụ

Vạch phổ (nm)	Nguyên tử lượng	Độ rộng H_d ở các nhiệt độ khác nhau (^oK).10^{-2} cm^{-1}		
		2500^{oC}	3000^{oC}	3500^{oC}
Li-670,80	7	5,70	9,10	22,00
B -249,80	11	1,20	22,00	48,00
Cs 825,10	133	1,00	1,60	4,00

- Độ rộng Lorenz, H_L: Là yếu tố thứ ba góp phần mở rộng độ rộng của vạch phổ hấp thụ. Độ rộng này được quyết định bởi sự tương tác của các phần tử khí có trong môi trường hấp thụ với sự chuyển mức năng lượng của nguyên tử hấp thụ bức xạ ở trong môi trường đó. Độ rộng Lorenz H_L được tính theo công thức:

$$H_L = 12{,}40.10^{23}.Po^2\sqrt{\frac{2}{\pi RT}(\frac{1}{A}+\frac{1}{M})} \qquad (7.12)$$

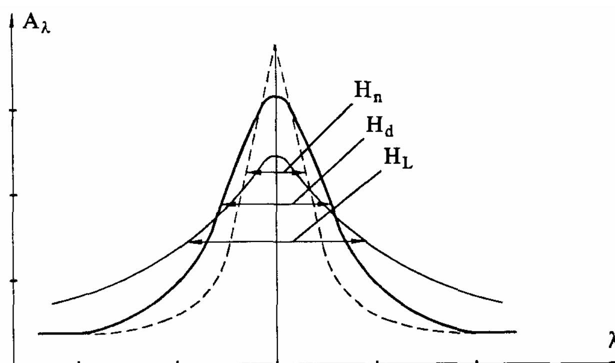
trong đó P.o laf áp lực khí và M là phân tử lượng của khí đó trong môi trường hấp thụ $\Pi(\sigma)^2$ là tiết diện va chạm hiệu dụng giữa nguyên tử hấp thụ bức xạ và phân tử khí tác dụng với nó trong môi trường hấp thụ. Về cấu trúc hình học thì độ rộng Lorenz cũng có dạng giống như độ rộng tự nhiên.

- Trên đây là ba yếu tố chính quyết định độ rộng của vạch phổ hấp thụ. Ngoài ra còn có các yếu tố khác, như sự mở rộng độ rộng do cấu trúc tinh vi của lớp vỏ điện tử của nguyên tử. Ví dụ, khi đám hơi nguyên tử hấp thụ năng lượng được đặt trong một từ trường hay trong một điện trường, thì yếu tố này mới thể hiện rõ. Đó là hiệu ứng

Stark của cấu trúc nguyên tử. Hiệu ứng này cũng góp phần làm tăng độ rộng của vạch phổ hấp thụ. Do đó, một cách đầy đủ, độ rộng của vạch phổ hấp thụ nguyên tử phải là:

$$H_t = (H_n + H_d + H_l + H_c) \qquad (7.13)$$

Đây là công thức tổng quát đầy đủ cho độ rộng của vạch phổ hấp thụ nguyên tử. Nhưng trong thực tế của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, khi không có tác dụng của từ trường ngoài và với các máy quang phổ có độ tán sắc nhỏ hơn 2 Å/mm, thì lí thuyết và thực nghiệm chỉ ra rằng, độ rộng chung của một vạch phổ hấp thụ chỉ do ba thành phần đầu (chiếm trên 95%) của biểu thức (7.13) quyết định;



Hình 7.4

Cấu trúc của vạch phổ hấp thụ

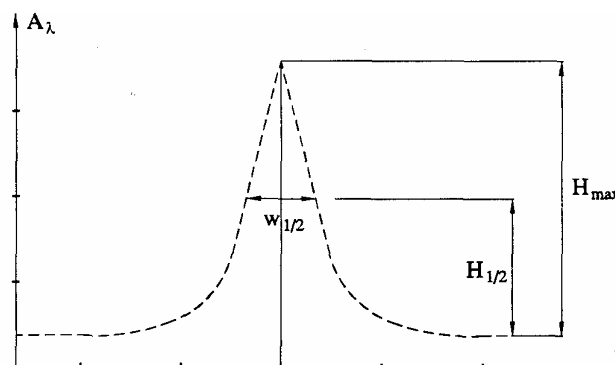
nghĩa là chúng ta có:

$$H_t = (H_n + H_d + H_l) \qquad (7.14)$$

Điều này hoàn toàn đúng đối với hầu hết các vạch phổ cộng hưởng trong điều kiện môi trường hấp thụ có nhiệt độ từ 1600 - 3500^{oC} và áp suất là 1 atm. Ở đây, phần trung tnm của vạch phổ là do độ rộng tự nhiên H_n và độ rộng kép H_d quyết định, phần rộng Lorenz quyết định (hình 7.4).

Trong tổng độ rộng đó, độ rộng H_n chiếm 45- 50 % còn lại là của độ rộng H_d (25%) và H_l (20%). Còn độ rộng H_c thường không đáng kể, nó chỉ có ý nghĩa khi nguyên tử được đặt trong một từ trường mạnh.

- Ngoài những nghiên cứu trên, để so sánh độ rộng của các vạch phổ hấp thụ với nhau người ta thường dùng đại lượng nửa độ rộng của vạch phổ (Wl/2).



Hình 7.5

Nửa độ rộng của vạch phổ hấp thụ và phát xạ

(W1/2 là nửa độ rộng của vạch phổ)

Đó là độ 130 rộng của vạch phổ hấp thụ ở vị trí ứng với một nửa (1/2) của hệ sô hấp thụ các đại K_{max} (hình 7.5). Giá trị này của vạch phổ hấp thụ luôn luôn lớn hơn của vạch phổ phát xạ tương ứng, tức là vạch phổ hấp thụ có độ rộng lớn hơn vạch phổ phát xạ nguyên tử tương ứng với nó, vì ở vạch phổ phát xạ, độ rộng tự nhiên H_n quyết định đến 90% tổng độ rộng chung của vạch phổ.

7.4 Nguyên tắc và trang bị của phép đo AAS

Phương pháp phân tích dựa trên cơ sở đo phổ hấp thụ nguyên tử của một nguyên tố được gọi là phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (phép đo AAS). Như trong mục 7.1. chúng ta đã nghiên cứu, cơ sở lí thuyết của phép đo này là sự hấp thụ năng lượng (bức xạ đơn sắc) của nguyên tử tự do ở trong trạng thái hơi (khí) khi chiếu chùm tia bức xạ qua đám hơi của nguyên tố ấy trong môi trường hấp thụ. Vì thế muốn thực hiện được phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của một nguyên tố cần thực hiện các quá trình sau đây:

1. Chọn các điều kiện và một loại trang bị phù hợp để chuyển mẫu phân tích từ trạng thái ban đầu (rắn hay dung dịch) thành trạng thái hơi của các nguyên tử tự do. *Đó là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu.* Những trang bị để thực hiện quá trình này được gọi là hệ thống nguyên tử hóa mẫu (dụng cụ để nguyên tử hóa mẫu). Nhờ đó chúng ta có được đám hơi của các nguyên tử tự do của các nguyên tố trong mẫu phân tích. Đám hơi chính là môi trường hấp thụ bức xạ và sinh ra phổ hấp thụ nguyên tử.

2. Chiếu chùm tia sáng bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám hơi nguyên tử vừa điều chế được ở trên. Các nguyên tử của nguyên tố cần xác định trong đám hơi đó sẽ hấp thụ những tia bức xạ nhất định và tạo ra phổ hấp thụ của nó. Ở đây, phần cường độ của chùm tia sáng đã bị một loại nguyên tử hấp thụ là phụ thuộc vào nồng độ của nó ở môi trường hấp thụ. Nguồn cung cấp chùm tia sáng phát xạ của nguyên tố cần nghiên cứu gọi là nguồn phát bức xạ đơn sắc hay bức xạ cộng hưởng.

3. Tiếp đó, nhờ một hệ thống máy quang phổ người ta thu toàn bộ chùm sáng, phân li và chọn một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố cần nghiên cứu để đo cường độ của nó. Cường độ đó chính là tín hiệu hấp thụ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử. Trong một giới hạn nhất định của nồng độ C, giá trị cường độ này phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C của nguyên tố ở trong mẫu phân tích theo phương trình (7.9).

Ba quá trình trên chính là nguyên tắc của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Vì vậy, muốn thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, hệ thống máy đo phổ hấp thụ nguyên tử phải bao gồm các phần cơ bản sau đây:

- **Phần 1**. Nguồn phát tia phát xạ cộng hưởng của nguyên tố phân tích (vạch phổ phát xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích), để chiếu vào môi trường hấp thụ chứa các nguyên tử tự do của nguyên tố. Đó là các đèn canh rỗng (HCL), các đèn phóng điện không điện cực (EDL), hay nguồn phát bức xạ liên tục đã được biến điệu (xem mục 9.1. chương 9).

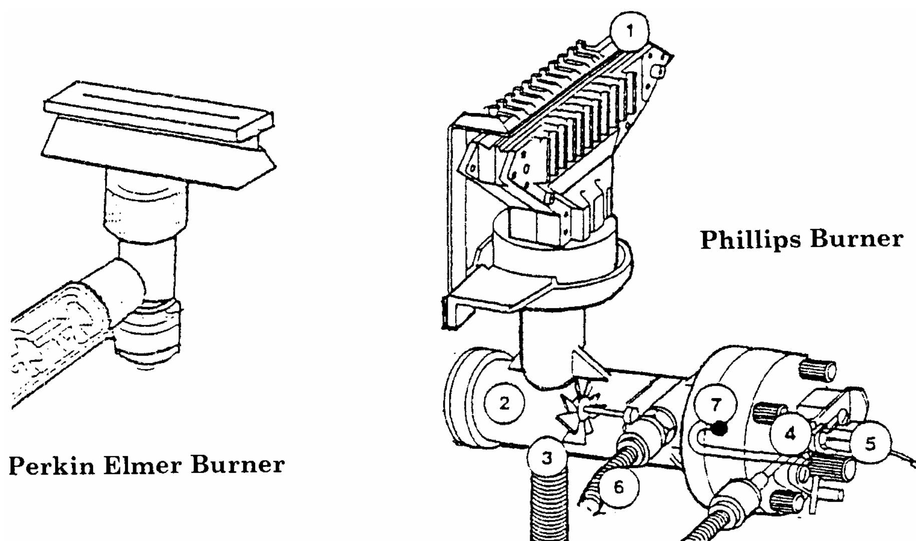
- **Phần 2**. Hệ thống nguyên tử hóa mẫu phân tích. Hệ thống này được chế tạo theo hai loại kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu. Đó là kĩ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa đèn khí (lúc này ta có phép đo F-AAS) và kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa (lúc này ta có phép đo ETA-AAS).

Trong kĩ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa, hệ thống này bao gồm:

+ Bộ phận dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa và thực hiện quá trình aerosol hóa mẫu (tạo thể sol khí).

+ Đèn để nguyên tử hóa mẫu (Burner head) để đốt cháy hỗn hợp khí có chứa mẫu ở thể huyền phù sol khí (hình 7.6).

Ngược lại, khi nguyên tử hóa mẫu bằng kĩ thuật không ngọn lửa, người ta thường dùng một lò nung nhỏ bằng graphit (cuvet graphit) hay thuyền Tangtan (Ta) để nguyên tử hóa mẫu nhờ nguồn năng lượng điện có thế thấp (nhỏ hơn 12 V) nhưng nó có dòng rất cao (50-800 A).



Hình 7.6

Hệ thống nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa

(1) Đèn nguyên tử hóa mẫu, (2) Màng bảo hiểm, (3) Đường thải phần mẫu thừa, (4) Đường dẫn chất oxi hóa, (5) Đường dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa, (6) Đường dẫn chất cháy C_2H_2, (7) Viên bi tạo bụi aerosol.

- **Phần 3**. Hệ thống máy quang phổ hấp thụ, nó là bộ đơn sắc, có nhiệm vụ thu, phân li và chọn tia sáng (vạch phổ) cần đo hướng vào nhân quang điện để phát hiện tín hiệu hấp thụ AAS của vạch phổ.

- **Phần 4**. Hệ thống chỉ thị tín hiệu hấp thụ của vạch phổ (tức là cường độ của vạch phổ hấp thụ hay nồng độ nguyên tố phân tích). Hệ thống có thể là các trang bị:

+ Đơn giản nhất là một điện kế chỉ năng lượng hấp thụ (E) của vạch phổ,

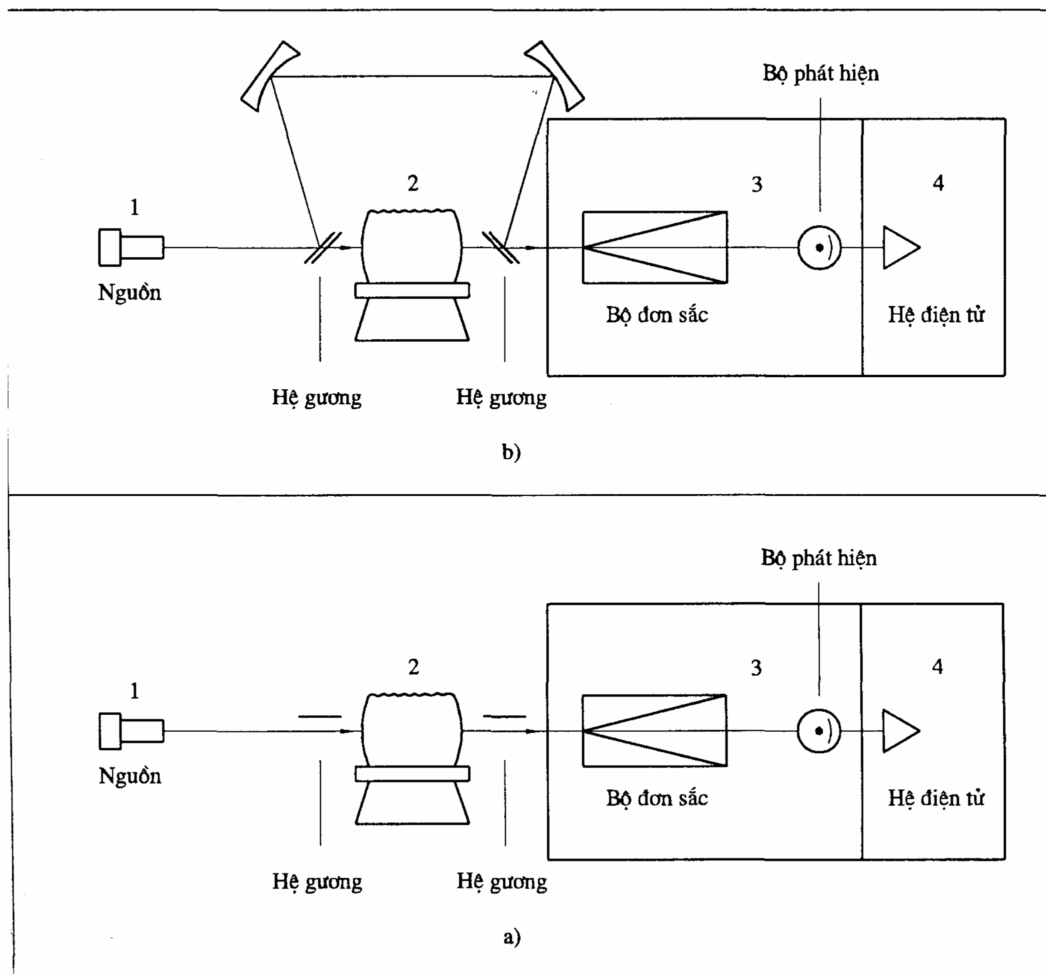
+ Một máy tự ghi lực của vạch phổ,

+ Hoặc bộ hiện số digital,

+ Hay bộ máy tính và máy in (printer).

+ Hoặc máy phân tích (lntergrator).

Với các máy hiện đại còn có thêm một microcomputer hay microprocessor, và hệ thống phần mềm. Loại trang bị này có nhiệm vụ điều khiển quá trình đo và xử lí các kết quả đo đạc, vẽ đồ thị, tính nồng độ của mẫu phân tích, v.v... Một cách tóm tắt, chúng ta có thể minh hoạ một hệ thống máy đo phổ hấp thụ nguyên tử như sơ đồ trong hình 7.7.



Hình 7.7

Sơ đồ nguyên tắc cấu tạo hệ thống máy AAS.

a) Hệ 1 chùm tia; b) Hệ 2 chùm tia

1- Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc; 2- Hệ thống nguyên tử hóa mẫu; 3- Hệ thống đơn sắc và detetctor; 4- Bộ khuếch đại và chỉ thị kết quả đo; 5- Microcomputer.

7.5 Những ưu và nhược điểm của phép do AAS

Cũng như các phương pháp phân tích khác, phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử cũng có những ưu điểm và nhược điểm nhất định. Các ưu điểm và nhược điểm đó là:

- Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy và độ chọn lọc tương đối cao. Gần 60 nguyên tố hóa học có thể được xác định bằng phương pháp này với độ nhạy từ 1.10^{-4}

đến 1.10^{-5} %. Đặc biệt, nếu sử dụng kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa thì có thể đạt đến độ nhạy $n.10^{-7}$% (bảng 7.3). Chính vì có độ nhạy cao, nên phương pháp phân tích này đã được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực để xác định lượng vết các kim loại Đặc biệt là trong phân tích các nguyên tố vi lượng trong các đối tượng mẫu y học, sinh học, nông nghiệp, kiểm tra các hóa chất có độ tinh khiết cao.

Bảng 7.3

Độ nhạy của các nguyên tố theo phép đo AAS

N_o	Nguyên tố λ(nm)	F-AAS		ETA-AAS
		Flame	Độ nhạy (μg/mL)	Độ nhạy (ng/mL)
01	Ag-328,10	AA	0,05	0,10
02	Al-309,30	NA	0,10	0,50
03	Au-242,80	AA	0,05	0,05
04	Ba-553,50	NA	0,10	0,50
05	Be-234,90	NA	0,10	0,30
06	Bi-223,10	AA	0,10	1,00
07	Ca-422,70	AA	0,05	0,05
08	Cd-228,80	AA	0,03	0,04
09	Co-240,70	AA	0,10	1,00
10	Cr-357,50	AA	0,10	0,80
11	Cu-324,70	AA	0,04	0,05
12	Fe-248,30	AA	0,08	0,10
13	K-766,50	AA	0,05	0 10
14	Mg-285,20	AA	0,03	0,10
15	Mn-279,50	AA	0,05	0,06
16	Na-589,60	AA	0,03	0,05
17	Ni-232,00	AA	0,10	0,10
18	Pb-283,30	AA	0,10	0,20
19	Sr-466,70	AA	0,08	0,20
20	Si-251,60	NA	0,30	1,00
21	Zn-213,90	AA	0,03	0,10

Ghi chú: AA: Ngọn lửa (Không khí + Axetylen), NA: Ngọn lửa (Khi N_2O + Axetylen)

Đồng thời cũng do có độ nhạy cao nên trong nhiều trường hợp không phải làm giàu nguyên tố cần xác định trước khi phân tích. Do đó tốn ít nguyên liệu mẫu, tốn ít thời gian, không cần phải dùng nhiều hóa chất tinh khiết cao khi làm giàu mẫu. Mặt khác cũng tránh được sự nhiễm bẩn mẫu khi xử lí qua các giai đoạn phức tạp. Đó cũng

là một ưu điểm lớn của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử.

Ưu điểm thứ ba của phương pháp này là các động tác thực hiện nhẹ nhàng. Các kết quả phân tích lại có thể ghi lại trên băng giấy hay giản đồ để lưu giữ lại sau này. Cùng với các trang thiết bị hiện nay người ta có thể xác định đồng thời hay liên tiếp nhiều nguyên tố trong một mẫu. Các kết quả phân tích lại rất ổn định, sai số nhỏ. Trong nhiều trường hợp sai số không quá 15% với vùng nồng độ cỡ 1 - 2 ppm. Hơn nữa, bằng sự ghép nối với máy tính cá nhân (PC) và các phần mềm đặc hợp quá trình đo và xử lí kết quả sẽ nhanh và dễ dàng, lưu lại đường chuẩn cho các lần sau.

Bên cạnh những ưu điểm, phép đo phổ hấp thụ nguyên tử cũng có một số hạn chế và nhược điểm nhất định. Điều hạn chế trước hết là muốn thực hiện phép đo này cần phải có một hệ thống máy AAS tương đối đắt tiền. Do đó nhiều cơ sở nhỏ không đủ điều kiện để xây dựng phòng thí nghiệm và mua sắm máy móc.

- Mặt khác, cũng chính do phép đo có độ nhạy cao, cho nên sự nhiễm bẩn rất có ý nghĩa đối với kết quả phân tích hàm lượng vết. Vì thế môi trường không khí phòng thí nghiệm phải không có bụi. Các dụng cụ, hóa chất dùng trong phép đo phải có độ tinh khiết cao. Đó cũng là một khó khăn khi ứng dụng phương pháp phân tích này. Mặt khác, cũng vì phép đo có độ nhạy cao nên các trang thiết bị máy móc khá tinh vi và phức tạp. Do đó cần phải có kĩ sư có trình độ cao để bảo dưỡng và chăm sóc, cần cán bộ làm phân tích công cụ thành thạo để vận hành máy. Những yếu tố này có thể khắc phục được qua công tác chuẩn bị và đào tạo cán bộ.

Nhược điểm chính của phương pháp phân tích này là chỉ cho ta biết thành phần nguyên tố của chất ở trong mẫu phân tích mà không chỉ ra trạng thái liên kết của nguyên tố ở trong mẫu. Vì thế nó chỉ là phương pháp phân tích thành phần hóa học của nguyên tố mà thôi.

7.6 Đối tượng và phạm vi ứng dụng của AAS

Đối tượng chính của phương pháp phân tích theo phổ hấp thụ nguyên tử là phân tích lượng nhỏ (lượng vết) các kim loại trong các loại mẫu khác nhau của các chất vô cơ và hữu cơ. Với các trang bị và kĩ thuật hiện nay, bằng phương pháp phân tích này người ta có thể định lượng được hầu hết các kim loại (khoảng 65 nguyên tố) và một số á kim đến giới hạn nồng độ cỡ ppm (micrôgam) bằng kĩ thuật F-AAS, và đến nồng độ ppb (nanogam) bằng kĩ thuật ETA-AAS với sai số không lớn hơn 15%.

Trong khoảng 10 năm trở lại đây, phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử đã được sử dụng để xác định các kim loại trong các mẫu quặng, đất, đá, nước khoáng, các mẫu của y học, sinh học, các sản phẩm nông nghiệp, rau quả, thực phẩm, nước uống, các nguyên tố vi lượng trong phân bón, trong thức ăn gia súc, v.v... Ở nhiều nước trên thế giới, nhất là các nước phát triển, phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử đã trở thành một phương pháp tiêu chuẩn để định lượng nhiều kim loại.

Bên cạnh các kim loại, một vài á kim như Si, P, S, Se, Te cũng được xác định

bằng phương pháp phân tích này. Các á kim khác như C, Cl, O, N, không xác định trực tiếp được bằng phương pháp này, vì các vạch phân tích của các á kim này thường nằm ngoài vùng phổ của các máy hấp thụ nguyên tử thông đụng (190 - 900nm). Ví dụ C-165,701 N-134,70; O-130,20; Cl-134,78; S-180,70 nm. Do đó muốn phân tích các á kim này cần phải có các bộ đơn sắc đặc biệt. Cho nên đến nay, theo phương pháp phân tích trực tiếp, đối tượng chính của phương pháp phân tích theo phổ hấp thụ nguyên tử vẫn là phân tích lượng nhỏ và lượng vết các kim loại. Còn các Anion, các á kim, các chất hữu cơ không có phổ hấp thụ nguyên tử phải xác định theo cách gián tiếp thông qua một kim loại có phổ hấp thụ nguyên tử nhạy nhờ một phản ứng hóa học trung gian có tính chất định lượng, như phản ứng tạo kết tủa không tan, tạo phức, đẩy kim loại, hay hoà tan kim loại, v.v... giữa kim loại đo phổ và chất cần phân tích. Đây là một đối tượng mới, phong phú đang được nghiên cứu và phát triển.

Với đối tượng đó, khoảng chục năm trở lại đây phép đo phổ hấp thụ nguyên tử đã và đang được phát triển rất nhanh, không những để phân tích các kim loại mà phương hướng đang phát triển nhất hiện nay là nghiên cứu xác định các chất hữu cơ, như các hợp chất hữu cơ halogen, lưu huỳnh, photpho. Nó cũng đã và đang được sử dụng như là một công cụ phân tích đắc lực cho nhiều ngành khoa học và kinh tế. Nhiều phòng thí nghiệm về phép đo phổ hấp thụ nguyên tử đã được xây dựng. Các hãng trên thế giới đã chế tạo nhiều máy mới có nhiều tính năng ưu việt. Các viện nghiên cứu khoa học quốc gia, các viện nghiên cứu nông nghiệp, viện địa chất, các ngành địa chất, công nghiệp luyện kim, công nghiệp hóa học, công nghiệp hóa dầu, công nghiệp thực phẩm, ngành y, bệnh viện, các trường đại học đều có các phòng thí nghiệm về phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Có thể nói đến nay, hầu hết các lĩnh vực của khoa học kĩ thuật và kinh tế đều đã sử dụng phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử. Riêng ở nước ta, tuy mới tiếp thu kĩ thuật này trong vòng 5 năm, nhưng đến nay trong toàn quốc chúng ta cũng đã có gần ba chục phòng thí nghiệm và hệ thống máy đo phổ hấp thụ nguyên tử.

Chương 8
CÁC KĨ THUẬT NGUYÊN TỬ HÓA MẪU

8.1 Mục đích và nhiệm vụ

Nguyên tử hóa mẫu phân tích là một công việc hết sức quan trọng của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, bởi vì chỉ có các nguyên tử tự do ở trạng thái hơi mới cho phổ hấp thụ nguyên tử, *nghĩa là số nguyên tử tự do trong trạng thái hơi là yếu tố quyết định cường độ vạch phổ hấp thụ và quá trình nguyên tử hóa mẫu thực hiện tốt hay không tốt đều có ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích một nguyên tố. Chính vì* thế người ta thường ví quá trình nguyên tử hóa mẫu là hoạt động trái tim của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử.

Mục đích của quá trình này là tạo ra được đám hơi các nguyên tử tự do từ mẫu phân tích với hiệu suất cao và ổn định để phép đo đạt kết quả chính xác và có độ lặp lại cao. Đáp ứng mục đích đó, để nguyên tử hóa mẫu phân tích, ngày nay người ta thường dùng hai kĩ thuật. Thứ nhất là kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa đèn khí. Kĩ thuật này ra đời đầu tiên cùng với sự ra đời của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Nhưng kĩ thuật này có độ nhạy không cao, thường là trong vùng 0,05 - 1 ppm (bảng 7.3). Sau đó là kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa. Kĩ thuật này ra đời sau, nhưng lại có độ nhạy rất cao đạt đến 0,1ng (bảng 7.3) và hiện nay lại được ứng dụng nhiều hơn kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa. Chính vì có hai kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu khác nhau nên chúng ta cũng có hai phép đo tương ứng. Đó là phép đo phổ hấp thụ nguyên tử trong ngọn lửa (F-AAS: Flame Atomic Absorpt Ion Spectrophotometry) và phép đo phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (Electro-Thermal Atomizat Ion Atomic Absorpt Ion Spectrophotometry: ETA- AAS).

8.2 Kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa

Theo kĩ thuật này người ta dùng năng lượng nhiệt của ngọn lửa đèn khí để hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích. Vì thế mọi quá trình xảy ra trong khi nguyên tử hóa mẫu phụ thuộc vào các đặc trưng và tính chất của ngọn lửa đèn khí, nhưng chủ yếu là nhiệt độ của ngọn lửa. Đó là yếu tố quyết định hiệu suất nguyên tử hóa mẫu phân tích, và mọi yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ của ngọn lửa đèn khí đều ảnh hưởng đến kết quả.

8.2.1 Yêu cầu và nhiệm vụ của ngọn lửa

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa là môi trường hấp thụ. Nó có

nhiệm vụ hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích, tạo ra đám hơi của các nguyên tử tự do có khả năng hấp thụ bức xạ đơn sắc để tạo ra phổ hấp thụ nguyên tử. Vì thế ngọn lửa đèn khí muốn dùng vào mục đích để hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích cần phải thoả mãn một số yêu cầu nhất định sau đây:

1. Ngọn lửa đèn khí phải làm nóng đều được mẫu phân tích, hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích với hiệu suất cao, để bảo đảm cho phép phân tích đạt độ chính xác và độ nhạy cao.

2. Năng lượng (nhiệt độ) của ngọn lửa phải đủ lớn và có thể điều chỉnh được tùy theo từng mục đích phân tích mỗi nguyên tố. Đồng thời lại phải ổn định theo thời gian và có thể lặp lại được trong các lần phân tích khác nhau để đảm bảo cho phép phân tích đạt kết quả đúng đắn. Yêu cầu này có lúc không được thỏa mãn, vì nhiệt độ cao nhất của ngọn lửa cũng chỉ đến 3300^{oC}. Do đó với những nguyên tố tạo thành hợp chất bền nhiệt thì hiệu suất nguyên tử hóa của ngọn lửa là kém.

3. Yêu cầu thứ ba là ngọn lửa phải thuần khiết, nghĩa là không sinh ra các vạch phổ phụ làm khó khăn cho phép đo hay tạo ra phổ nền quá lớn quấy rối phép đo. Quá trình Ion hóa và phát xạ phải không đáng kể vì quá trình này làm mất các nguyên tử tự do tạo ra phổ hấp thụ nguyên tử.

4. Một yêu cầu nữa là ngọn lửa phải có bề dày đủ lớn để có được lớp hấp thụ đủ dầy làm tăng độ nhạy của phép đo. Đồng thời bề dày của lớp hấp thụ lại có thể thay đổi được khi cần thiết, để đo ở nồng độ lớn. Trong các máy hiện nay, bề dày này có thể thay đổi được từ 2 cái đến 10 cm.

5. Tiêu tốn ít mẫu phân tích.

Để tạo ra ngọn lửa, người ta có thể đốt cháy nhiều hỗn hợp khí khác nhau, bao gồm một khí oxy hóa và một khí cháy, trong các đèn khí thích hợp. Nhưng với những yêu cầu đã nói trên thì chỉ có một vài loại đèn khí là tạo ra được ngọn lửa tương đối phù hợp cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Đó là những môi trường nguyên tử hóa mẫu tương đối bền vững và kinh tế (bảng 8.1). Đặc biệt được ứng dụng nhiều nhất trong phép đo AAS là ngọn lửa của đèn khí được đốt bằng hỗn hợp khí: (axetylen và không khí nén) hay ngọn lửa của đèn khí (N_2O và axetylen), hay (hydro và axetylen).

Bảng 8.1a và 8.1b là một số ví dụ về nhiệt độ của ngọn lửa một số đèn khí được dùng trong phép đo AAS (Ox: chất oxy hóa; K.K: không khí.).

Bảng 8.1b

Quan hệ giữa nhiệt độ và loại khí đốt

Loại khí		Tỷ lệ khí (l/ph)	Nhiệt độ (^oC)
K.K	Propan	6/1,4	2200
K.K	Axetylen	4,2/1,2	2450
K.K	Hydro	4/3	2050
Oxy	Axetylen	1/1	3000
N_2O	Axetylen	2/1,8	2900

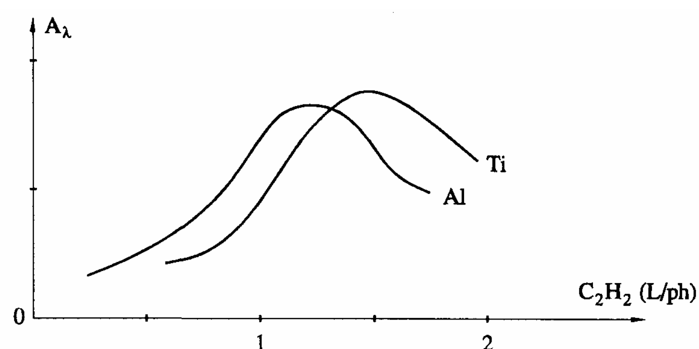
Bảng 8.1b

Thành phần khí và nhiệt độ ngọn lửa

K.K	Axetylen	4,2/0,7	1800
K.K	Axetylen	4,2/0,9	2000
K.K	Axetylen	4,2/1,1	2300
K.K	Axetylen	4,2/1,2	2450
K.K	Axetylen	4,2/1,5	2400
K.K	Axetylen	4,2/1,6	2300

8.2.2 Đặc điểm và cấu tạo của ngọn lửa đèn khí

Nhiệt độ là một thông số đặc trưng của ngọn lửa đèn khí. *Nhiệt độ ngọn lửa của một loại đèn khí phụ thuộc rất nhiều vào bản chất và thành phần của chất khí được đốt cháy để tạo ra ngọn lửa,* nghĩa là ứng với mỗi một hỗn hợp khí cháy, ngọn lửa sẽ có một nhiệt độ xác định và khi thành phần khí cháy thay đổi thì nhiệt độ ngọn lửa cũng bị thay đổi (bảng 8.1a và 8.1b). Ngoài yếu tố trên, tốc độ dẫn của hỗn hợp khí vào đèn để đốt cháy cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ của ngọn lửa và qua đó mà ảnh hưởng đến cường độ của vạch phổ (hình 8.1).



Hình 8.1

Ảnh hưởng của tốc độ khí đến cường độ vạch phổ

Xét về cấu tạo, ngọn lửa đèn khí gồm ba phần chính (hình 8.2):

- Phần a: Là phần tối của ngọn lửa. Trong phần này hỗn hợp khí được trộn đều và

đất nóng cùng với các hạt sol khí (thể aerosol) của mẫu phân tích. Phần này có nhiệt độ thấp (700-1200^{oC}). Dung môi hòa tan mẫu sẽ bay hơi trong phần này và mẫu được sấy nóng.

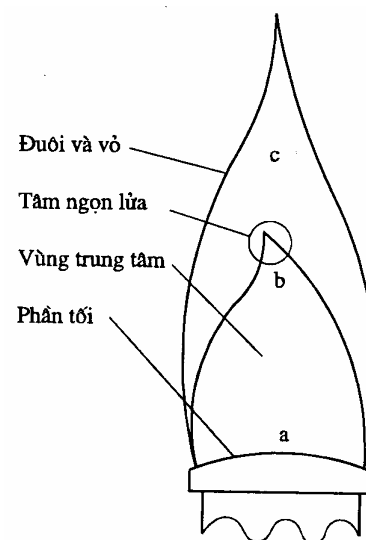
- Phần b: Là vùng trung tâm của ngọn lửa. Phần này có nhiệt độ cao, nhất là ở đỉnh b, và thường không có màu hoặc có màu xanh rất nhạt. Trong phần này hỗn hợp khí được đốt cháy tốt nhất và không có phản ứng thứ cấp. Vì thế trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta phải đưa mẫu vào phần này để nguyên tử hóa và thực hiện phép đo, nghĩa là nguồn đơn sắc phải chiếu qua phần này của ngọn lửa.

- Phần c: Là vỏ và đuôi của ngọn lửa. Vùng này có nhiệt độ thấp, ngọn lửa có mầu vàng và thường xảy ra nhiều phản ứng thứ cấp không có lợi cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử.

Chính do các đặc điểm và cấu tạo đó nên trong mỗi phép phân tích cần phải khảo sát để chọn được các điều kiện phù hợp, như thành phần và tốc độ của hỗn hợp khí cháy tạo ra ngọn lửa, chiều cao của ngọn lửa, v.v...

8.2.3 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu

Muốn thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (F-AAS), trước hết phải chuẩn bị mẫu phân tích ở trạng thái dung dịch. Sau đó dẫn dung dịch mẫu vào ngọn lửa đèn khí để hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích và thực hiện phép đo. Quá trình nguyên tử hóa trong ngọn lửa gồm hai bước kế tiếp nhau. Bước một là chuyển dung dịch mẫu phân tích thành thể các hạt nhỏ như sương mù trộn đều với khí mang và khí cháy. Đó là các hạt sol khí (thể aerosol). Quá trình này được gọi là quá trình aerosol hóa hay nebulize hóa. Kĩ thuật thực hiện quá trình này và hiệu suất của nó ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả của phép đo AAS.



Hình 8.2
Cấu tạo của ngọn lửa đèn khí

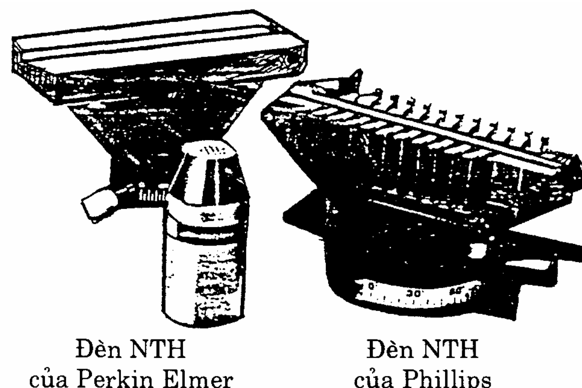
Sau đó dẫn hỗn hợp aerosol cùng hỗn hợp khí đốt vào đèn (burner head) để nguyên tử hóa. Khí mang là một trong hai khí để đốt cháy tạo ra ngọn lửa. Thông thường người ta hay dùng khí oxy hóa (không khí nén hay khí N_2O). Hai giai đoạn trên được thực hiện bằng một hệ thống trang bị nguyên tử hóa mẫu (hình 7.6). Hệ thống này gọi là Nebulizer System, gồm hai phần chính:

- *Đèn nguyên tử hóa mẫu* (burner head). Các đèn này thường có hai dạng khác nhau, hoặc hình tròn có nhiều lỗ hay hình một khe hẹp có độ rộng từ 0,5 - 1,0 mm và

chiều dài 5 cm hay 10 cm.

Loại khe dài 10 cm cho hỗn hợp khí đốt axetylen và không khí nén; loại khe dài 5 cm là cho hỗn hợp khí đốt axetylen và khí N_2O (hình 8.3). Còn loại miệng tròn chỉ thích hợp cho phép đo phổ phát xạ.

- Phần hai là *buồng aerosol hóa mẫu.* Đó là buồng để điều chế các hạt sol khí của mẫu với khí mang. Để thực hiện công việc này người ta áp dụng hai kĩ thuật theo nguyên lí khác nhau. Đó là kĩ thuật pneumatic-mao dẫn (phun khí) và kĩ thuật ultrasonic (siêu nm). Do đó cũng có hai loại hệ trang bị khác nhau (hình 8.4 và 8.5) để điều chế sol khí của mẫu.



Hình 8.3
Các loại đèn để nguyên tử hóa mẫu

a. Aerosol hóa mẫu theo kĩ thuật pneumatic-mao dẫn.

Theo cách này người ta dùng hệ thống nebulize và khí mang để tạo ra thể sợi khí của mẫu phân tích nhờ hiện tượng mao dẫn (hình 8.4).

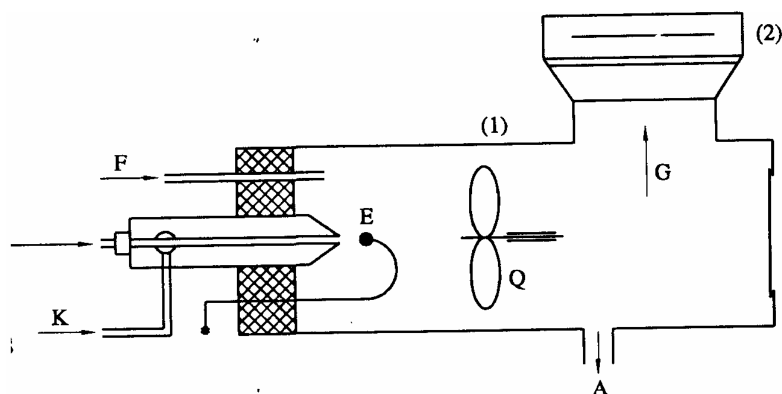
Trước hết nhờ ống mao dẫn S và dòng khí mang K mà dung dịch mẫu được dẫn vào buồng aerosol hóa. Trong buồng này, dung dịch mẫu được đánh tung thành thể bụi (các hạt rất nhỏ) nhờ quả bi E và cánh quạt Q, rồi được trộn đều với hỗn hợp khí đốt và được dẫn lên đèn nguyên tử hóa (burner head).

Khi hỗn hợp khí đốt cháy ở burner head sẽ tạo ra ngọn lửa, dưới tác dụng của nhiệt của ngọn lửa các phần tử mẫu ở thể sợi khí sẽ bị hóa hơi và nguyên tử hóa tạo ra các nguyên tử tự do của các nguyên tố có trong mẫu phân tích.

Đó là những phần tử hấp thụ năng lượng và tạo phổ hấp thụ nguyên tử của nguyên tố cần nghiên cứu.

Nhưng cần chú ý rằng, ngoài ảnh hưởng của thành phần khí đốt và tốc độ dẫn hỗn hợp khí đến cường độ vạch phổ, thì tốc độ dẫn dung dịch mẫu vào buồng aerosol hóa cũng ảnh hưởng đáng kể đến cường độ vạch phổ (bảng 8.2).

Tốc độ dẫn mẫu phụ thuộc vào nhiều yếu tố và được tính gần đúng theo công thức:



Hình 8.4

Hệ thống tạo soi khí (nebulize) theo kĩ thuật pneumatic

K: Khí mang (oxy hóa); S- Đường dẫn mẫu; F- Khí cháy; Q: Cánh quạt quay đều; G- Màng bảo hiểm; A: Đường dẫn thể aeresol lên đèn nguyên tử hóa.

$$V(ml/ph.) = \frac{\pi.r.P}{8.L.\eta} \qquad (8.1)$$

trong đó:

r- bán kính của ống mao dẫn để dẫn mẫu;

P- chênh lệch áp suất giữa hai đầu ống mao dẫn;

L- chiều dài ống mao dẫn;

η- Độ nhớt của dung dịch mẫu (g.cm.s).

Bảng 8.2

Ảnh hưởng của tốc độ dẫn mẫu đến cường độ vạch phổ Cu - 324,70mm

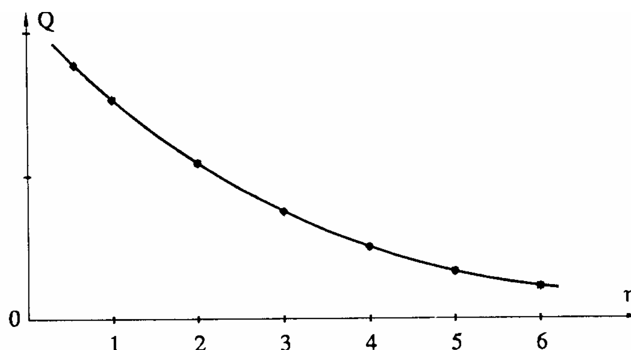
Tốc độ khí (lít/phút)	Cường độ vạch phổ
1,00	0,150 ′
2,00	0,180
3,00	0,206
4,00	0,225
5,00	0,235
6,00	0,230

Nghĩa là tốc độ dẫn mẫu V phụ thuộc vào các tham số r, P, L và η. Nhưng trong một hệ thống máy thì r và L thường là cố định, P được giữ không đổi, cho nên V chỉ

còn phụ thuộc chủ yếu vào độ nhớt η của dung dịch mẫu (hình 8.5).

b. Aerosol hóa mẫu bằng siêu nm.

Theo kĩ thuật này, để aerosol hóa mẫu phân tích người ta dùng hệ thống siêu nm có tần số từ 1-4,5 MHz. Lực siêu nm có thể được truyền qua tướng rắn (hình 8.6a) hay qua thể lỏng (hình 8.6b) đến dung dịch mẫu để thực hiện việc aerosol hóa mẫu, nghĩa là dưới tác dụng của lực siêu nm, mẫu dung dịch cũng được phân tán (đánh tơi) thành những hạt rất nhỏ và trộn đều với hỗn hợp khí để dẫn lên đèn (burner head) nguyên tử hóa. Ở đây đường kính (d) của các hạt sol khí được tính theo công thức:



Hình 8.5

Ảnh hưởng của độ nhớt đến tốc độ dẫn mẫu

$$d = \sqrt{(\pi.s / 4.Di.F^2)} \qquad (8.2)$$

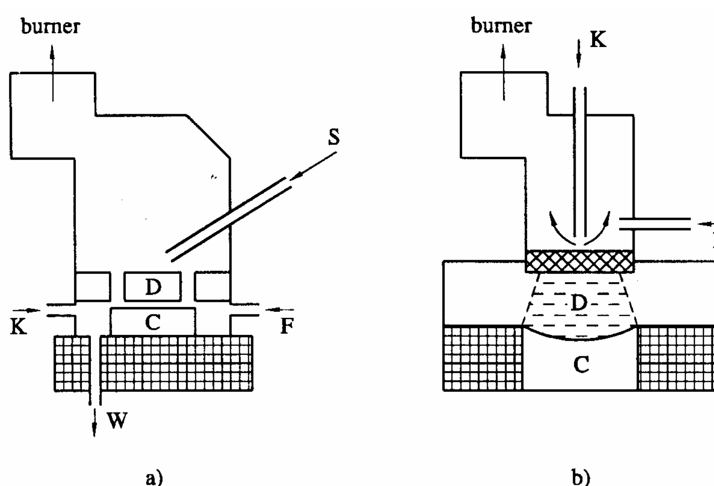
trong đó:

s: sức căng bề mặt của dung dịch mẫu;

Di: tỉ trọng của dung dịch mẫu;

F: tần số của máy phát siêu nm.

Như vậy, muốn có các hạt aerosol nhỏ thì phải sử dụng tần số siêu nm cao. Tần số và công suất của máy phát siêu nm đều ảnh hưởng đến kích thước của hạt aerosol (hình) Trong hai kĩ thuật aerosol hóa, thì kỹ thuật pneumatic là đơn giản, trang bị rẻ tiền, không phức tạp như kĩ thuật siêu nm. Nhưng kĩ thuật siêu nm có ưu điểm cho độ nhạy cao hơn. Vì kích thước các hạt sol khí khá nhỏ, hiệu suất tạo sol khí cao và quá trình aerosol ít phụ thuộc vào khí mang và quá trình dẫn mẫu. Đặc biệt là việc aerosol hóa các dung dịch mẫu có nồng độ muối cao thì nó ưu việt hơn



Hình 8.6

Hệ thống aerosol hóa bằng siêu âm, qua thể rắn và qua thể lỏng

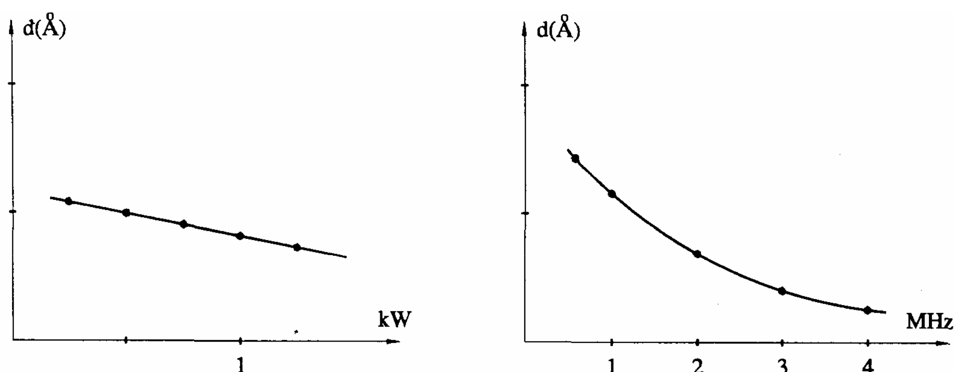
K -Không khí nén; F - Chất cháy; c - Nguồn sinh siêu âm;

kĩ thuật pneumatic. Mặt khác, sự aerosol hóa bằng siêu nm thường cho độ lặp lại tốt hơn (bảng 8.3).

Bảng 8.3

Độ nhạy theo hai kĩ thuật aerosol hóa mẫu

Nguyên tố	Pneumatic	Ultrasonic
Cu	0,05	0,03
Fe	0,0	0,03
Mg	0,05	0,03
Pb	0,10	0,08
Ni	0,10	0,06
Cr	0,10	0,08
Co	0,10	0,07
Mn	0,05	0,03
Zn	0,03	0,02



Hình 8.7

Ảnh hưởng tần số và công suất máy siêu âm

8.2.4 Những quá trình xảy ra trong ngọn lửa

Ngọn lửa là môi trường nguyên tử hóa mẫu của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (F- AAS). Trong ngọn lửa có nhiều quá trình đồng thời xảy ra: có quá trình chính và cũng có quá trình phụ (thứ cấp). *Trong đó nhiệt độ của ngọn lửa là yếu tố quyết định mọi diễn biến của các quá trình đó.*

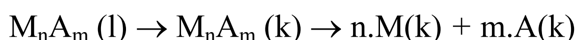
Trước hết, khi mẫu ở thể sợi khí được dẫn lên đèn nguyên tử hóa, dưới tác dụng nhiệt của ngọn lửa, ở miệng đèn, là sự bay hơi của dung môi hoà tan mẫu và các chất hữu cơ (nếu có) trong thể sợi khí. Như vậy mẫu còn lại là các hạt bột mẫu rất nhỏ mịn

(các muối của các chất) trong ngọn lửa, và nó được dẫn tiếp vào vùng trung tnm ngọn lửa. Tiếp đó sự nung nóng, nóng chảy, các quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa của các hạt mẫu bột khô đó. Ở đây các chất sẽ có các quá trình chính sinh ra phổ và quá trình phụ không sinh ra phổ diễn biến theo tính chất nhiệt hóa của chất mẫu.

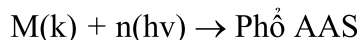
A. Các quá trình chính: Xảy ra thường theo hai cơ chế chính:

- Nếu năng lượng (nhiệt độ) hóa hơi (E_h) của các hợp phần có trong mẫu nhỏ hơn năng lượng nguyên tử hóa (E_a) của nó, tức là $E_h<E_a$, thì trước hết các hợp phần này sẽ hóa hơi ở dạng phân tử. Sau đó các phân tử khí này mới bị phân li (nguyên tử hóa) thành các nguyên tử tự do (cơ chế I). Hoặc cũng có thể chúng không bị phân li thành các nguyên tử tự do, nếu đó là các hợp chất bền nhiệt.

Cơ chế I: ($E_h< E_a$):



$$M_nA_m\ (l) \rightarrow M_nA_m\ (k) \rightarrow n.M(k) + m.A(k)$$

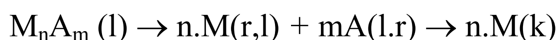


$$M(k) + n(hv) \rightarrow \underline{\text{Phổ AAS}}$$

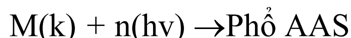
Nói chung, các muối halogen (trừ F), muối axetat, một số muối nitrat, một số muối sunphat của kim loại thường xảy ra theo cơ chế này. Ví dụ: Các hợp chất: $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $Cu(Ac)_2$, $Zn(Ac)_2$. v.v... theo cơ chế 1 này. Cơ chế này cho phép đo AAS có độ nhạy cao và ổn định.

- Ngược lại, nếu năng lượng phân li E_a của các hợp phần của mẫu nhỏ hơn năng lượng hóa hơi E_h của chính nó, thì trước hết các hợp phần đó sẽ bị phân li thành các nguyên tử tự do, rồi sau đó mới hóa hơi (cơ chế II).

Cơ chế II ($E_h > E_a$):



$$M_nA_m\ (l) \rightarrow n.M(r,l) + mA(l.r) \rightarrow n.M(k)$$



$$M(k) + n(hv) \rightarrow \underline{\text{Phổ AAS}}$$

Các loại hợp chất muối của kim loại với -sunphat, -photphat, -silicat, flo, thường theo cơ chế II. Cơ chế này không ổn định, nên phép đo AAS kém ổn định, và độ nhạy kém hơn cơ chế 1. Vì thế người ta thường thêm vào mẫu các muối halogen, hay axetat của kim loại kiềm làm nền mẫu để hướng các quá trình chính xảy ra theo cơ chế 1 ưu việt và có lợi hơn.

Đó là hai cơ chế của quá trình nguyên tử hóa mẫu phân tích (quá trình chính) trong ngọn lửa đèn khí. Nó là những quá trình chính để tạo ra các nguyên tử tự do quyết định cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử của nguyên tố phân tích. Yếu tố quyết định các quá trình này là:

+ Nhiệt độ của ngọn lửa;

+ Bản chất của chất mẫu và thành phần của mẫu;

+ Tác dụng ảnh hưởng của chất phụ gia thêm vào mẫu.

B. Các quá trình phụ:

Bên cạnh các quá trình chính, trong ngọn lửa đèn khí thường còn có một số quá trình phụ. Các quá trình phụ này thường ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ trong những mức độ khác nhau, như làm giảm cường độ của vạch phổ, nó xảy ra như thế nào là tùy thuộc vào nhiệt độ của ngọn lửa và thành phần của mẫu, ví dụ như:

- Sự Ion hóa của nguyên tố phân tích. Quá trình này xảy ra dễ dàng đối với các nguyên tố có thế Ion hóa thấp và mức độ bị Ion hóa của một loại nguyên tử là tùy thuộc vào nhiệt độ của ngọn lửa và thế Ion hóa của nguyên tố đó. Nếu thế Ion hóa càng nhỏ, thì nó bị Ion hóa càng nhiều. Vì thế quá trình này có ý nghĩa rất lớn đối với các kim loại kiềm và sau đó là các kiềm thổ (bảng 8.4).

Bảng 8.4

Mức độ bị Ion hóa của các nguyên tố theo nhiệt độ ngọn lửa và thế Ion hóa của nó

Nguy	Thế Ion hóa (eV)	Số % bị Ion hóa ở nhiệt độ ^{0}C		
		2000	2500	3000
Na	5,21	1,00	15,0	26,0
K	4,32	10,0	30,5	80,5
Rb	4,06	14,0	44,0	89,0
Cs	3,87	30,0	70,0	95,0
Ca	6,10	2,00	10,0	16,0
Ba	5,50	3,00	17,0	33,0
Al	6,60	0,60	1,00	09,0
Mg	7,60	0,30	0,60	05,0
Be	9,30		0,30	01,0

Như vậy, quá trình Ion hóa là làm giảm số nguyên tử tự do trong ngọn lửa, có nghĩa là làm giảm cường độ của vạch phổ hấp thụ. Vì thế cần phải hạn chế ảnh hưởng này, bằng cách chọn các điều kiện phù hợp giữ cho nhiệt độ của ngọn lửa ổn định và không quá lớn để xảy ra sự Ion hóa nguyên tố phân tích; hoặc thêm vào mẫu Anion của một nguyên tố kim loại có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích để hạn chế quá trình Ion hóa của nguyên tố phân tích.

Sự phát xạ: Đồng thời với quá trình Ion hóa, còn có sự kích thích phổ phát xạ của các nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích dưới tác dụng nhiệt của ngọn lửa. Số nguyên tử bị kích thích và mức độ bị kích thích phổ phát xạ cũng phụ thuộc vào năng lượng kích thích phổ phát xạ của từng nguyên tố. Nguyên tố nào có năng lượng kích thích phổ phát xạ càng nhỏ thì sẽ bị kích thích càng nhiều (bảng 8.5). Nhiệt độ của ngọn lửa càng cao thì cũng bị kích thích càng nhiều. Để loại trừ yếu tố ảnh hưởng này, người ta cũng thêm vào mẫu Anion của các nguyên tố kim loại có thế kích thích phổ phát xạ thấp hơn nguyên tố phân tích, để quá trình này chỉ xảy ra với nguyên tố thêm vào đó.

Bảng 8.5 cũng cho chúng ta thấy rằng, trong ngọn lửa có nhiệt độ dưới 3000^{0C} thì khả năng bị kích thích phổ phát xạ là không lớn và nếu có cũng chỉ giữ vai trò quan trọng đối với các kim loại kiềm mà thôi.

Sự hấp thụ của phân tử: Trong ngọn lửa, ngoài các nguyên tử tự do cũng còn có cả các Ion và các phân tử ở trạng thái hơi. Các phần tử này tùy theo tính chất của nó và cũng tùy thuộc vào nhiệt độ của ngọn lửa, vùng phổ ta quan sát, mà còn có sự hấp thụ năng lượng, sự Ion hóa hay sự kích thích phổ của chính các phần tử đó. Những quá trình này, tuy là quá trình phụ nhưng cũng có trường hợp có ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích. Thêm vào đó là sự hấp thụ của các hạt mẫu rắn chưa bị hóa hơi. Yếu tố này gọi là sự hấp thụ giả.

Bảng 8.5

Mức độ bị kích thích phổ phát xạ của các nguyên tố - ứng với nhiệt độ khác nhau

Nguyên tố	Thế kích thích	Tỷ số (Những) ở nhiệt độ (^{0}C).		
Vạch phổ(nm)	(ev)	2000	3000	4000
Cs-852,10	1,48	$4,40.10^{-4}$	$7,20.10^{-3}$	$3,00.10^{-2}$
Na-589,00	2,11	$1,00.10^{-5}$	$5,90.10^{-4}$	$4,40.10^{-3}$
Ca-422,70	2,95	$1\ 20.10^{-6}$	$3,70.10^{-5}$	$6,00.10^{-4}$
Zn-213,90	5,89	$7,50.10^{-13}$	$5,60.10^{-10}$	$1,50.10^{-8}$

Sự tạo thành hợp chất bền nhiệt. Trong ngọn lửa đèn khí, một số kim loại có thể hình thành các hợp chất bền nhiệt kiểu monoxit dạng MeO, như AlO, Bao, MgO, Beo, ZrO,... Loại hợp chất này rất bền, khi đã hình thành thì khó phân li thành các nguyên tử tự do trong ngọn lửa đèn khí. Vì thế làm giảm độ nhạy của phép đo.

Các quá trình phụ tuy có mức độ khác nhau, nhưng trong một mối tương quan nhất định trong ngọn lửa, đặc biệt là nhiệt độ ngọn lửa, thì tất cả các quá trình đó đều có thể xảy ra cùng với các quá trình chính của phép đo F-AAS. Do đó điều quan trọng đối với chúng ta là phải chọn các điều kiện phù hợp để hạn chế đến mức nhỏ nhất các quá trình phụ và giữ cho nó không đổi suốt trong một phép đo xác định một nguyên tố. Đó là một phần của công việc tối ưu hóa các điều kiện cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử trong ngọn lửa.

Bảng 8.6

Tóm tắt các quá trình khi nguyên tử hóa mẫu

1. Dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa.

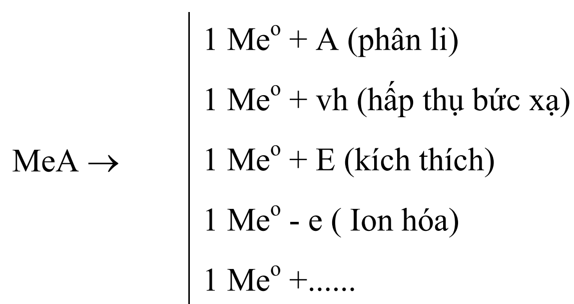
2. Quá trình aerosol hóa mẫu tạo ra thể sol khí.

3. Hóa hơi, nguyên tử hóa.



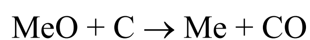
$MeA(r) \Leftrightarrow MeA(l) \Leftrightarrow MeA(k)$

4. Sự phân li, kích thích, hấp thụ, Ion hóa, phát xạ.



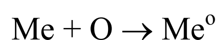
$$MeA \rightarrow \left| \begin{array}{l} 1\ Me^{o} + A \text{ (phân li)} \\ 1\ Me^{o} + vh \text{ (hấp thụ bức xạ)} \\ 1\ Me^{o} + E \text{ (kích thích)} \\ 1\ Me^{o} - e \text{ (Ion hóa)} \\ 1\ Me^{o} + \ldots\ldots \end{array} \right.$$

5. Sự khử oxy của oxit bởi cacbon.

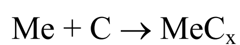


$MeO + C \rightarrow Me + CO$

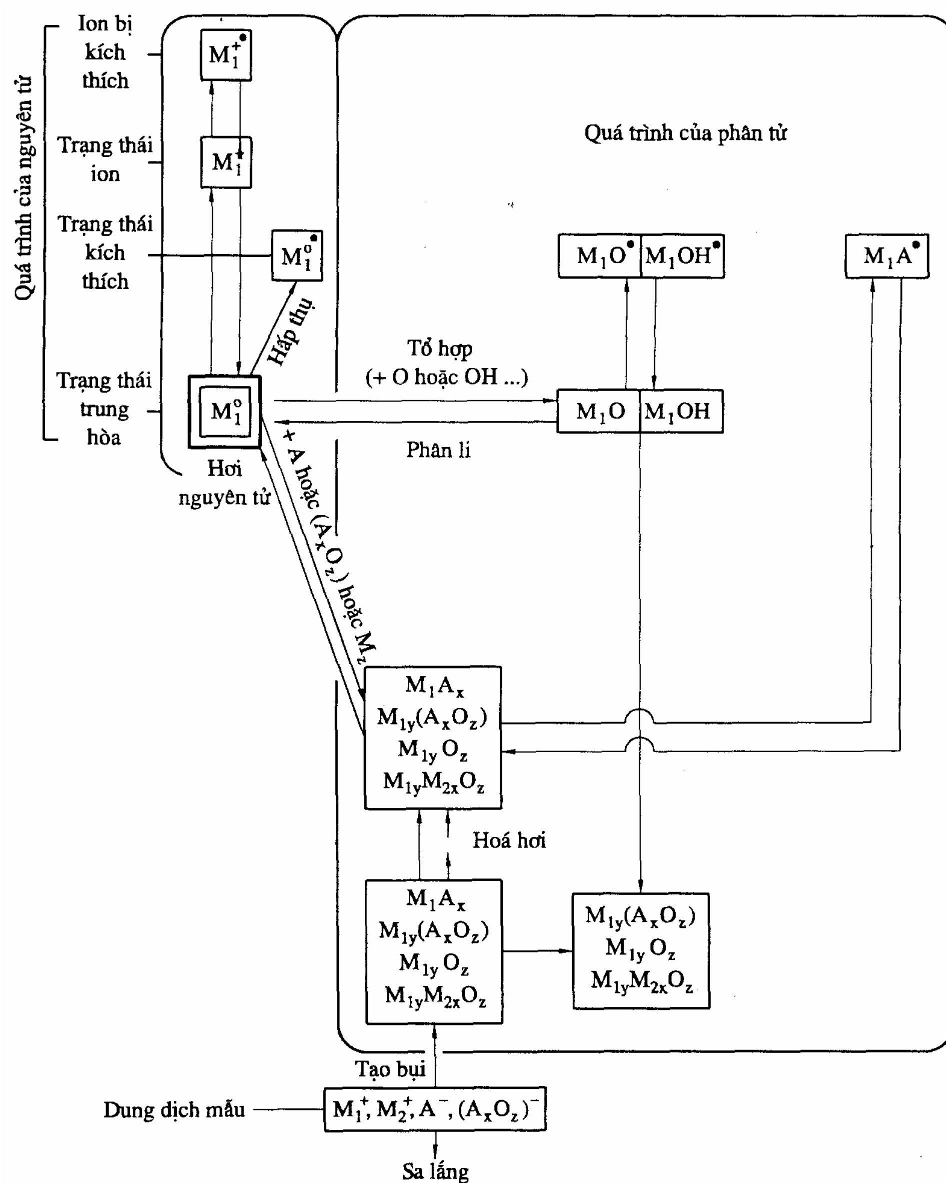
6. Các phản ứng hóa học phụ khác (hợp chất bền nhiệt monoxit):



$Me + O \rightarrow Me^{o}$



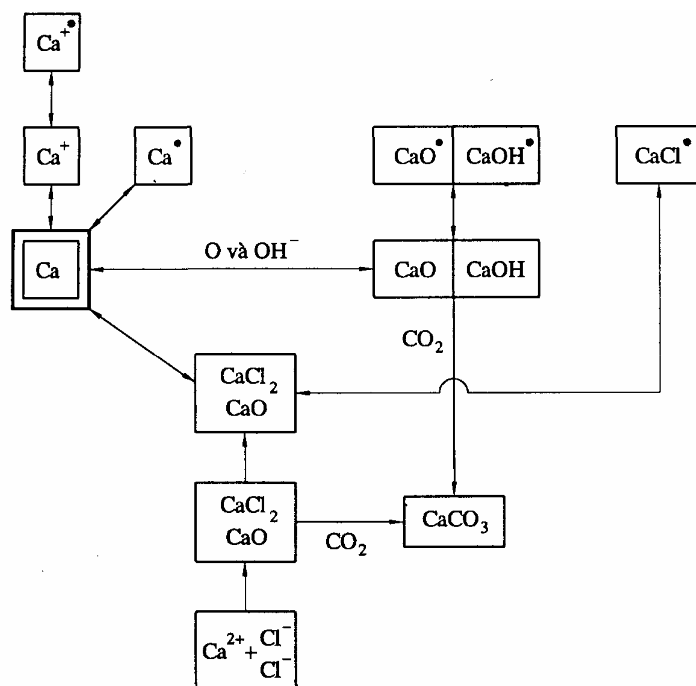
$Me + C \rightarrow MeC_{x}$



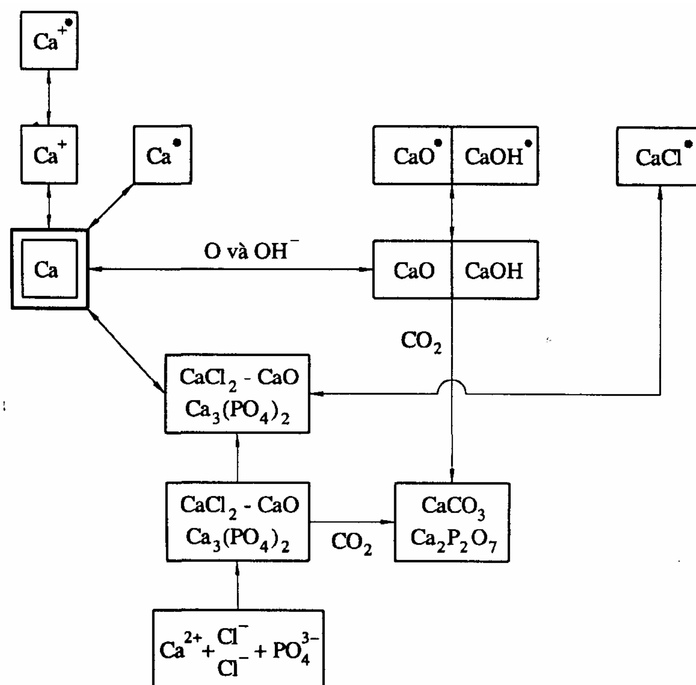
Hình 8.8

Sơ đồ các quá trình trong ngọn lửa

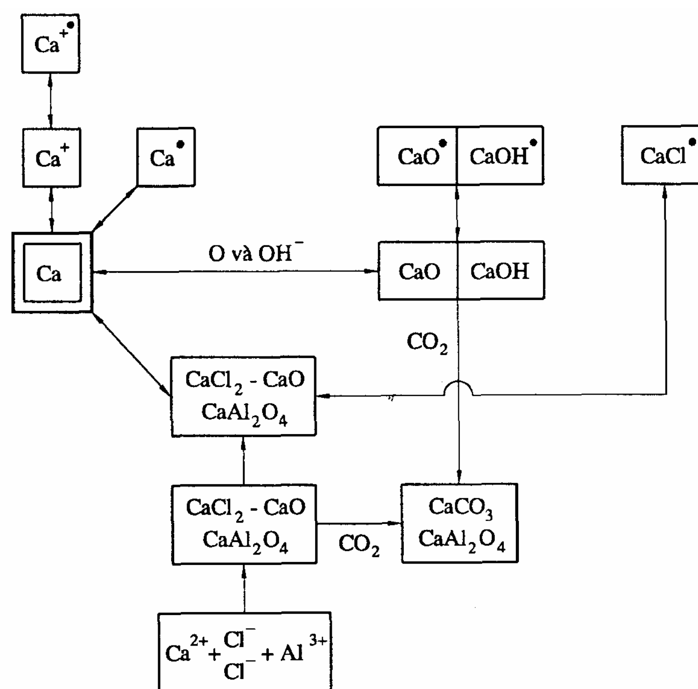
M_1: Kim loại phân tích; M_2: Các kim loại khác trong mẫu; A: Anion không oxy; A_xO_z: Anion có oxy; M_o: Kim loại tự do trạng thái hơi; x, y và z nhận giá trị 1,2,3,4,...



a) Các quá trình trong ngọn lửa của $CaCl_2$ không có PO_4



b) Các quá trình trong ngọn lửa của $CaCl_2$ khi có PO_4



c) các quá trình trong ngọn lửa của $CaCl_2$ khi có Al

Hình 8.9

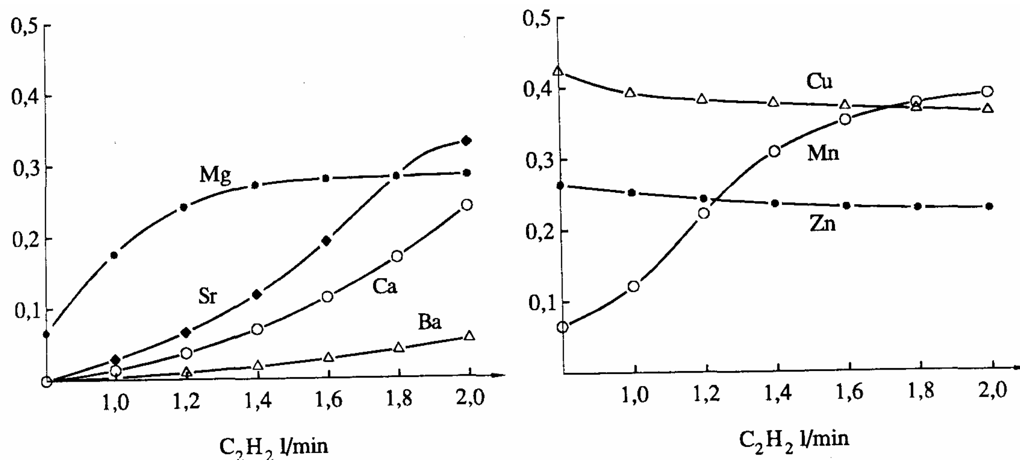
Ví dụ về các quá trình trong ngọn lửa đèn khí (a, b, c).

8.2.5 Tối ưu hóa các điều kiện nguyên tử hóa mẫu

Như trên chúng ta đã xác định, *nguyên tử hóa mẫu là công việc quan trọng nhất của phép đo F-AAS.* Quá trình này thực hiện không tốt sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả của phép đo. Do đó muốn đạt được kết quả chính xác và đúng đắn, chúng ta phải khảo sát, phát hiện và chọn các điều kiện nguyên tử hóa mẫu phù hợp nhất cho từng nguyên tố cần phân tích trong mỗi loại mẫu cụ thể. Các điều kiện đó cụ thể là: *Thành phần và tốc độ của hỗn hợp khí đốt tạo ra ngọn lửa. Đây là yếu tố quyết định nhiệt độ của ngọn lửa*. Vì thế qua việc thay đổi thành phần và tốc độ của hỗn hợp khí đốt tạo ra ngọn lửa chúng ta có thể chọn được nhiệt độ phù hợp để hóa hơi và nguyên tử hóa nguyên tố cần nghiên cứu (hình 8.1 và hình 8.10) và (bảng 8.1).

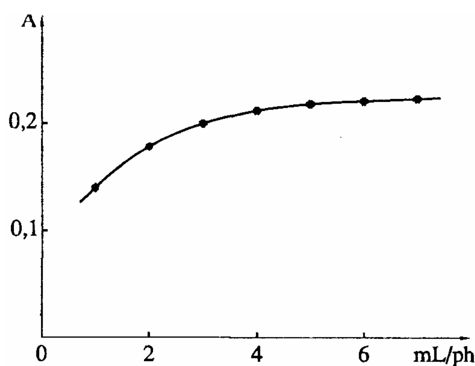
- *Tốc độ dẫn dung dịch mẫu vào hệ thống nguyên tử hóa.* Nói chung, trong nhiều trường hợp tốc độ dẫn mẫu phù hợp nằm trong khoảng từ 4-5 ml/phút với phép đo của nhiều nguyên tố (hình 8.11).

- *Chiều cao của đèn nguyên tử hóa.* Yếu tố này cũng ảnh hưởng trong một mức độ nhất định và tùy thuộc vào từng nguyên tố (hình 8.12), nên chọn chiều cao của burner head sao cho có được cường độ vạch phổ lớn nhất và ổn định nhất …



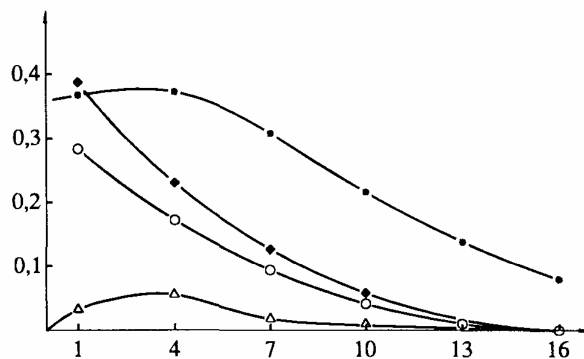
Hình 8.10

Ảnh hưởng của tốc độ khí cháy đến cường độ vạch phổ



Hình 8.11

Ảnh hưởng của tốc độ dẫn mẫu đến cường độ vạch phổ



Hình 8.12

Ảnh hưởng của chiều cao quan sát đến cường độ của vạch phổ

- *Bề dày của môi trường hấp thụ L:* Khi thay đổi bề dày của lớp hấp thụ (môi trường hấp thụ) chúng ta có thể tăng hay giảm độ nhạy của phép đo. Nghĩa là tùy theo nồng độ lớn hay nhỏ của nguyên tố phân tích mà chúng ta thay đổi góc nghiêng của đèn nguyên tử hóa mẫu (burner head) để có được bề dày L của lớp hấp thụ phù hợp nhất. Khi L lớn nhất ta sẽ có độ nhạy cao nhất, làm giảm L thì độ nhạy giảm theo, nghĩa là khi đo nồng độ lớn thì ta phải quay đèn nguyên tử hóa một góc cho phù hợp mà không cần pha loãng, nhưng sau đó cần phải giữ không đổi suốt trong quá trình đo.

- *Tần số máy siêu âm:* Nếu tạo soil khí mẫu phân tích trong hệ thống aerosol hóa bằng siêu nm thì tần số và công suất của hệ thống siêu nm cũng cần được chọn cho phù hợp. Yếu tố này cũng ảnh hưởng đến hiệu suất nguyên tử hóa mẫu (hình 8.7). Tiếp đó là tốc độ dẫn mẫu vào buồng siêu nm cũng cần được chọn cho phù hợp.

- *Độ nhớt của dung dịch mẫu:* Tiếp theo các yếu tố trên là độ nhớt của dung dịch mẫu. Yếu tố này ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu suất nguyên tử hóa thông qua quá trình aerosol hóa mẫu theo kĩ thuật pneumatic (hình 8.5) và (bảng 8.2). Do đó mẫu phân tích

và các mẫu chuẩn để dựng đường chuẩn cần phải được chuẩn bị trong cùng một điều kiện, phải có cùng thành phần hóa học, vật lí, đặc biệt là thành phần của chất nền của mẫu, độ axit, loại axit dùng làm môi trường để chúng có cùng độ nhớt.

Trên đây là các yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình nguyên tử hóa mẫu, nghĩa là ảnh hưởng đến kết quả của phép đo F-AAS. Tất nhiên mỗi yếu tố có ảnh hưởng trong mức độ khác nhau, có trường hợp xuất hiện, song cũng có trường hợp không xuất hiện rõ rệt. Trong đó yếu tố đầu tiên, nhiệt độ ngọn lửa là quan trọng nhất, nó quyết định hiệu suất của quá trình nguyên tử hóa mẫu. Các yếu tố khác còn lại ảnh hưởng đến yếu tố thứ nhất và qua đó mà gây ảnh hưởng đến kết quả của phép đo.

Do đó, việc nghiên cứu để phát hiện và chọn các thông số cho phù hợp nhất đối với mục đích phân tích định lượng một nguyên tố vi lượng trong mỗi đối tượng mẫu là một công việc hết sức cần thiết và quan trọng cho kĩ thuật phân tích F-AAS, để chọn và xây dựng một quy trình chuẩn.

Mặt khác, nếu chọn được các điều kiện nguyên tử hóa mẫu phù hợp, thì trong nhiều trường hợp lại loại trừ được một số yếu tố ảnh hưởng nhất định, như ảnh hưởng của phổ nền, sự Ion hóa, sự phát xạ hay các quá trình thứ cấp trong ngọn lửa không có lợi cho phép đo. Thực hiện các công việc trên chính là tiêu chuẩn hóa xây dựng một quy trình phân tích một nguyên tố bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của nó.

8.3 Kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa

8.3.1 Đặc điểm và nguyên tắc

Kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa ra đời sau kĩ thuật nguyên tử hóa trong ngọn lửa. Nhưng kĩ thuật này được phát triển rất nhanh và hiện nay đang được ứng dụng rất phổ biến, vì kĩ thuật này cung cấp cho phép đo AAS có độ nhạy rất cao (mức nanogam ppb); có khi gấp hàng trăm đến hàng nghìn lần phép đo trong ngọn lửa (bảng 1.3). Đây là ưu điểm chính của kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa. Do đó, khi phân tích lượng vết các kim loại trong nhiều trường hợp không cần thiết phải làm giàu sơ bộ các nguyên tố cần xác định. Đặc biệt là khi xác định các nguyên tố vi lượng trong các loại mẫu của y học, sinh học, dược phẩm, thực phẩm, nước giải khát, máu, sêrum.

Tuy có độ nhạy cao nhưng trong một số trường hợp, độ ổn định của phép đo không ngọn lửa thường kém phép đo trong ngọn lửa, ảnh hưởng của phổ nền thường rất lớn. Đó là đặc điểm và cũng là nhược điểm của phép đo này. Song với sự phát triển của vật lý và của kĩ thuật đo hiện đại, ngày nay người ta có thể khắc phục được nhược điểm này không khó khăn lắm. Vì thế các hệ thống máy đo phổ hấp thụ theo kĩ thuật không ngọn lửa của những năm 1980 luôn luôn có kèm theo hệ thống bổ chính nền và độ ổn định của nó cũng không kém các hệ thống của phép đo trong ngọn lửa và đảm bảo độ nhạy cao cỡ ppb đối với nhiều nguyên tố.

Đặc điểm nữa của phép đo không ngọn lửa là đòi hỏi một lượng mẫu tương đối

nhỏ. Thông thường mỗi lần đo chỉ cần lượng mẫu từ 20 đến 50 μL. Do đó không cần nhiều lượng mẫu phân tích, việc chuẩn bị mẫu cũng dễ dàng và không tốn nhiều hóa chất cũng như các dung môi tinh khiết cao đắt tiền.

- Về nguyên tắc, kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa là quá trình nguyên tử hóa tức khắc trong thời gian rất ngắn nhờ năng lượng của dòng điện công suất lớn và trong môi trường khí trơ. Quá trình nguyên tử hóa xảy ra theo ba giai đoạn kế tiếp nhau: sấy khô, tro hóa luyện mẫu, nguyên tử hóa để đo phổ hấp thụ và cuối cùng là làm sạch cuvet. Trong đó hai giai đoạn đầu là chuẩn bị cho giai đoạn nguyên tử hóa để đạt kết quả tốt. Nhiệt độ trong cuvet graphit là yếu tố chính quyết định mọi sự diễn biến của quá trình nguyên tử hóa mẫu.

8.3.2 Các yêu cầu hệ thống nguyên tử hóa mẫu

1. Hệ thống nguyên tử hóa phải hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích với hiệu suất cao và ổn định, để đảm bảo cho phép đo có độ nhạy cao và độ lặp lại tốt.

2. Phải cung cấp được năng lượng (nhiệt độ cao) đủ lớn, để có thể nguyên tử hóa được nhiều loại mẫu và phân tích được nhiều nguyên tố.

3. Cuvet chứa mẫu để nguyên tử hóa phải có độ tinh khiết cao. Không làm nhiễm bẩn mẫu, không có phổ phụ gây khó khăn cho phép đo nguyên tố cần phân tích.

4. Hạn chế, có ít hay không có các quá trình phụ trong quá trình nguyên tử hóa mẫu thực hiện phép đo.

5. Tiêu tốn ít mẫu.

Đó là những yêu cầu tối thiểu cần thiết đối với một hệ thống trang bị nguyên tử hóa mẫu trong phép đo không ngọn lửa. Trên cơ sở các yêu cầu này, mỗi hãng chế tạo máy phổ hấp thụ nguyên tử đều có những hệ trang bị riêng cho các máy của họ. Song về nguyên tắc và các bước của quá trình nguyên tử hóa thì đều như nhau.

8.3.3 Nguyên tắc và các giai đoạn của quá trình nguyên tử hóa mẫu

Nguyên tắc và cách thực hiện của kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa là hoàn toàn khác với kĩ thuật nguyên tử hóa trong ngọn lửa. Ở đây người ta thường dùng năng lượng nhiệt của một nguồn năng lượng phù hợp để nung nóng, hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích trong ống cuvet graphit hay trong thuyền tăng tan (Ta) nhỏ. Nguồn năng lượng thường được dùng hiện nay là dòng điện có cường độ dòng rất cao (từ 50 - 600 A) và thế thấp (dưới 12 V) hay là năng lượng của dòng điện cao tần cảm ứng.

Dưới tác dụng của các nguồn năng lượng này, cuvet chứa mẫu phân tích sẽ được nung nóng đỏ tức khắc và mẫu sẽ được hóa hơi và nguyên tử hóa để tạo ra các nguyên tử tự do ở trạng thái hơi có khả năng hấp thụ bức xạ đơn sắc, tạo ra phổ hấp thụ nguyên tử của nó. Dụng cụ để nguyên tử hóa mẫu theo kĩ thuật này hiện nay có rất nhiều loại khác nhau được chế tạo tùy thuộc theo từng hãng và từng phòng thí nghiệm. Nhưng có thể khái quát theo các nhóm chính dưới đây:

+ Các loại cuvet graphit;

+ Các loại cốc graphit;

+ Các loại thuyền kim loại chịu nhiệt, như Ta.

Trong các loại trên, được dùng phổ biến nhất là các cuvet graphit, vì nó thoả mãn được những yêu cầu chính của phép do không ngọn lửa. Về cuvet graphit, mỗi hãng chế tạo máy quang phổ hấp thụ nguyên tử đều có cuvet graphit riêng cho các máy của họ và hệ thống nguyên tử hóa không ngọn lửa tương ứng.

Hệ thống nguyên tử hóa mẫu theo kĩ thuật không ngọn lửa gồm có:

+ Buồng nguyên tử hóa và cuvet graphit chứa mẫu phân tích để thực hiện quá trình nguyên tử hóa;

+ Nguồn năng lượng để nung nóng đỏ lò graphit đến nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu và bộ điều khiển hay bộ chương trình (programer) để đặt chương trình và chỉ huy quá trình nguyên tử hóa mẫu theo các giai đoạn nhất định. Ví dụ: Hãng Perkin Elmer có hệ thống không ngọn lửa HGA-70, HGA-400, HGA-5001 Hãng Philips'pye Unicam có SP9- 041.

Tuy mỗi hãng có những dụng cụ khác nhau, nhưng quá trình nguyên tử hóa trong các dụng cụ đó đều xảy ra theo 4 giai đoạn kế tiếp nhau trong thời gian tổng cộng từ 80 - 60 giây. Các giai đoạn đó là:

8.3.3.1 Sấy khô mẫu

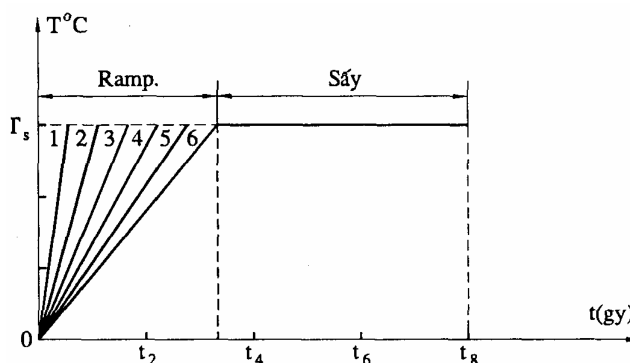
Đây là giai đoạn đầu tiên của quá trình nguyên từ hóa mẫu. Nó là rất cần thiết để đảm bảo cho dung môi hoà tan mẫu bay hơi nhẹ nhàng và hoàn toàn, nhưng không làm bắn mẫu, mất mẫu. Vì nếu không thực hiện sấy tốt, mẫu sẽ bị bắn làm sai lệch kết quả phân tích. Để thực hiện quá trình sấy tốt, đối với mỗi một loại mẫu cần phải tiến hành nghiên cứu, phát hiện và chọn nhiệt độ và thời gian sấy cho phù hợp. Nhiệt độ và thời gian sấy khô của mỗi loại mẫu phụ thuộc vào bản chất của các chất ở trong mẫu và dung môi hoà tan nó. Thực nghiệm cho thấy rằng, không nên sấy mẫu ở nhiệt độ cao và sấy khô nhanh. Nói chung nhiệt độ sấy khô phù hợp đối với ba số các mẫu vô cơ trong dung môi nước nằm trong khoảng từ 100 - 150^{oC} trong thời gian từ 25-40 giây với lượng mẫu được bơm vào cuvet nhỏ hơn 100 µl. Tất nhiên quá trình sấy khô chậm ở nhiệt độ thấp bao giờ cũng cho kết quả ổn định. Việc tăng nhiệt độ khi sấy, từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ sấy mong muốn cũng cần được thực hiện từ từ, với tốc độ tăng nhiệt độ từ 8 đến 5^{0C} trong một giây là phù hợp.

Đối với các mẫu có chứa các chất hữu cơ hay hoà tan trong dung môi hữu cơ, thường phải sấy ở nhiệt độ thấp hơn và tốc độ tăng nhiệt độ phải chậm hơn dung môi nước. Với loại mẫu này, nhiệt độ sấy thường là dưới 100^{0C}. Hình 8.13 là một ví dụ về quá trình sấy khô mẫu. Trong đó T_8 là nhiệt độ sấy tối đa (tới hạn) và trong 6 tốc độ tăng mhiệt độ sấy, thì chỉ có quá trình theo đường số 5 và 6 là cho kết quả tốt. Đồng

thời trong quan hệ tỷ lệ giữa thời gian Ramp (thời gian tăng nhiệt độ) và thời gian sấy thường nằm trong tỷ lệ từ 3/4 - 2/4 là phù hợp cho nhiều nguyên tố. Mặt khác, mỗi nguyên tố cũng có một nhiệt độ sấy tối đa cho nó (bảng 8.6), nghĩa là nếu sấy mẫu ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ đó thì kết quả phân tích kém ổn định và sẽ mắc sai số rất lớn.

8.3.3.2 Tro hoá luyện mẫu

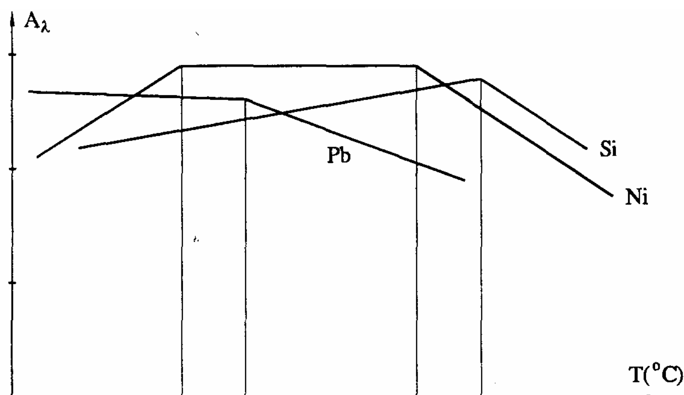
Đây là giai đoạn thứ hai của quá trình nguyên tử hóa mẫu. Mục đích là tro hóa (đốt cháy) các hợp chất hữu cơ và mùn có trong mẫu sau khi đã sấy khô, đồng thời nung luyện ở một nhiệt độ thuận lợi cho giai đoạn nguyên tử hóa tiếp theo đạt hiệu suất cao và ổn định. Giai đoạn này có ảnh hưởng rất nhiều đến kết quả phân tích, nếu chọn nhiệt độ tro hóa không đầu hoá thì một số hợp chất có thể bị phân huỷ mất trong giai đoạn này, nếu nhiệt độ tro hóa là quá cao. Lí thuyết và các kết quả thực nghiệm xác nhận rằng, tro hóa mẫu từ từ và ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ giới hạn thì phép đo luôn luôn cho kết quả ổn định, và mỗi nguyên tố đều có một nhiệt độ tro hóa luyện mẫu giới hạn (T_r.) trong phép đo ETA-AAS.



Hình 8.13
Tốc độ tăng nhiệt độ trong giai đoạn sấy mẫu

Nhiệt độ tro hóa giới hạn là nhiệt độ mà sự tro hóa mẫu ở nhiệt độ đó và nhỏ hơn nó, thì cường độ vạch phổ hấp thụ là không đổi (hình 8.14). Còn nếu tro hóa mẫu ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ đó thì cường độ vạch phổ bị giảm và không ổn định. Nhiệt độ tro hóa giới hạn của mỗi nguyên tố rất khác nhau, nó phụ thuộc vào bản chất của mỗi nguyên tố và phụ thuộc vào dạng hợp chất mà nguyên tố đó tồn tại, cũng như matrix (chất nền) của mẫu (hình 8.14).

Nói chung, về mặt hóa học, các nguyên tố bền nhiệt và tồn tại trong các dạng hợp chất bền nhiệt thường phải tro hóa luyện mẫu ở nhiệt độ tương đối cao. Như ví dụ trong hình 8.14, Si có nhiệt độ tro hóa giới hạn là 1100^{oC}, Ni là 1000^{oC}, còn Pb là 600^{oC}. Ngay đối với một nguyên tố nhiệt độ tro hóa giới hạn Tr cũng có thể khác nhau, khi chúng tồn tại trong các chất



Hình 8.14
Quan hệ giữa nhiệt độ tro hóa và cường độ vạch phổ của các nguyên tố Cu, Zn, Pb, Ni, Ca và Si

Nền khác nhau của mẫu (matrix effect), nhất là các chất nền bền nhiệt. Hình 8.18 là một ví dụ về vấn đề này khi đo phổ hấp thụ nguyên tử của Mg trong các nền khác nhau.

Nghĩa là Mg trong các chất nền khác nhau có nhiệt độ tro hóa giới hạn là T_1, T_2, T_3 và T_4 (tức là 600, 1000 và 1100^{oC}).

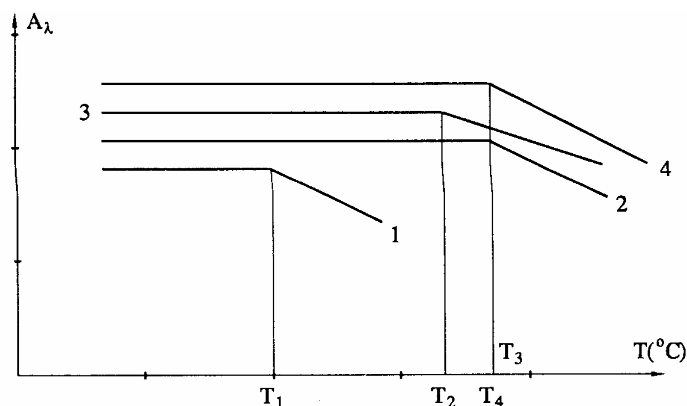
Đồng thời qua đó chúng ta thấy ý nghĩa của chất phụ gia đã được thêm vào mẫu phân tích.

Bảng 8.6

Một số ví dụ về nhiệt độ sấy, tro hóa luyện mẫu, nguyên tử hóa mẫu giới hạn của một số nguyên tố (theo W. Fuller)

Nguyên tố	Nhiệt độ tới hạn của quá trình (^oC)		
	Sấy mẫu	Tro hóa	Nguyên tử hóa
Al	130	1100	2850
Ba	150	1100	2900
Be	130	1100	2750
Ca	130	1100	2800
Cu	120	0650	2650
Fe	120	1000	2700
Pb	100	0600	2500
Mg	150	1100	2850
Mn	130	1000	2700
Si	150	1200	2850
Na	139	0800	2200
Sr	130	1100	2800
Zn	110	0600	2500
Co	110	1100	2750
Cr	110	1100	2750

Khi nghiên cứu kĩ quá trình tro hóa luyện mẫu của nhiều nguyên tố, người ta thấy rằng, mối quan hệ giữa nhiệt độ tro hóa luyện mẫu và cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử của các nguyên tố thường tuân theo một trong ba loại như trong hình 8.14. Loại (1) là tiêu biểu cho các nguyên tố Pb, Zn, Co, Mg. Loại (2) là Ni, Cu. Loại (3) là Si, Ca, Al.



Hình 8.15

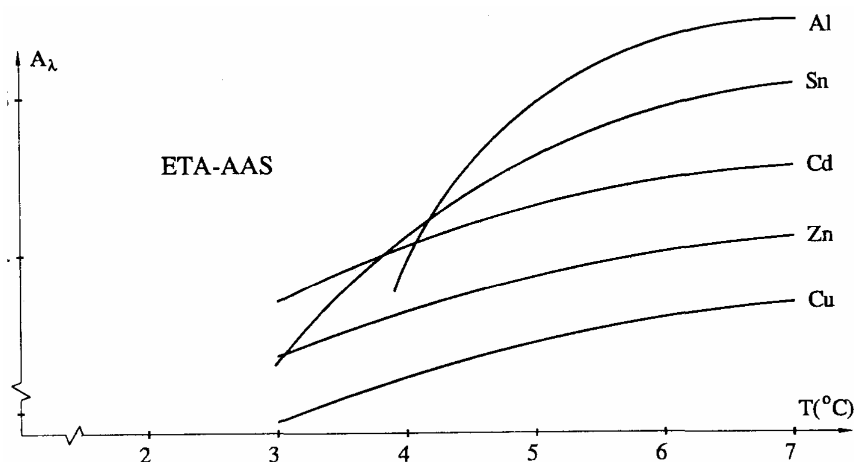
Ảnh hưởng thành phần nền đến nhiệt độ tro hóa của Mg

Đường 1: Trong nền $LaCl_3$ 1%; Đường 2: Trong dung dịch HCl 1%; Đường 3: Trong dung dịch đường 1% có HCl 1%; Đường 4: Trong nền $LaCl_3$1%. Nhưng có thêm phụ gia NH_4NO_3 và $LiBO_2$.

Mặt khác các kết quả thực nghiệm cũng chỉ ra rằng, không nên tro hóa luyện mẫu ở nhiệt độ quá giới hạn, vì như thế việc luyện mẫu chuẩn bị cho giai đoạn nguyên tử hóa sẽ không tốt.

Chỉ nên tro hóa ở nhiệt độ cao nhất là bằng hay thấp hơn nhiệt độ tro hóa giới hạn một ít (khoảng 30 - 50^{oC}).

Ngoài yếu tố nhiệt độ thì tốc độ tăng nhiệt độ trong quá trình tro hóa cũng có ảnh hưởng đến độ ổn định của cường độ vạch phổ. Nói chung, tốc độ tăng nhiệt độ quá lớn thường làm bắn mẫu. Việc tăng chậm bao giờ cũng cho kết quả tốt hơn, nghĩa là phải thực hiện tro hóa luyện mẫu trong một thời gian không quá ngắn. Thông thường là từ 30 - 60 giây, với lượng mẫu đưa vào cuvet nhỏ hơn 100 μL. Trong tổng thời gian tro hóa, thường dành 1/3 cho việc tăng nhiệt độ từ nhiệt độ sấy đến nhiệt độ tro hóa, nghĩa là tốc độ tăng nhiệt độ nằm trong vùng từ 60-100 độ trong 1 giây là thích hợp. Sau đó thời gian còn lại 2/3 là giữ nhiệt độ không đổi đã chọn để luyện mẫu.



Hình 8.16

Quan hệ giữa nhiệt độ nguyên tử hóa và cường độ vạch phổ

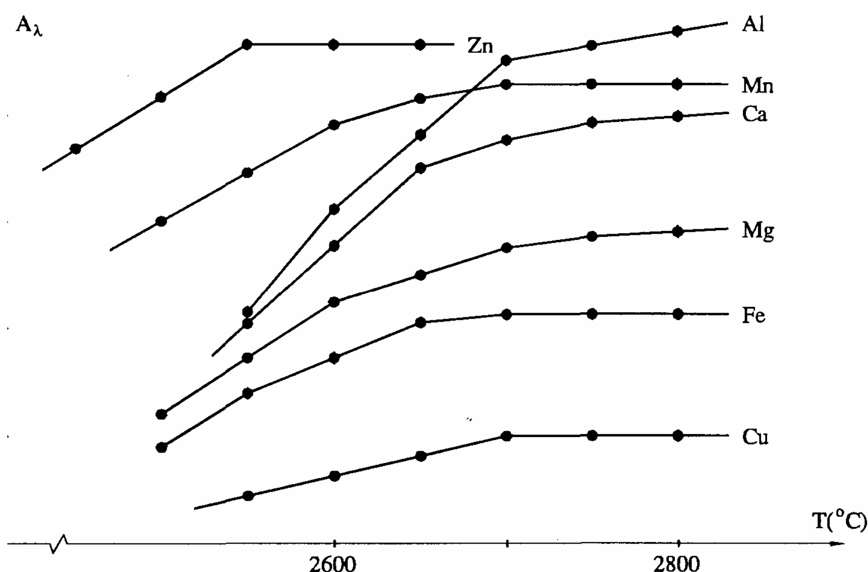
Đối với các mẫu có chất hữu cơ hay trong dung môi hữu cơ thì giai đoạn này càng phải cẩn thận và nhiệt độ chọn để tro hóa phải thấp hơn dung môi là nước, để tránh sự bay hơi trước của nguyên tố phân tích ở dạng hợp chất cơ kim. Do đó, với mỗi loại mẫu, trong mỗi loại dung môi, chúng ta cần khảo sát để phát hiện được nhiệt độ tro hóa phù hợp cho nó.

8.3.3.3 Nguyên tử hoá

Đây là giai đoạn cuối cùng của quá trình nguyên tử hóa mẫu, nhưng lại là giai đoạn quyết định cường độ của vạch phổ. Song nó lại bị ảnh hưởng bởi hai giai đoạn trên. Giai đoạn này được thực hiện trong thời gian rất ngắn, thông thường từ 3 đến 6 giây, rất ít khi đến 8-10 giây.

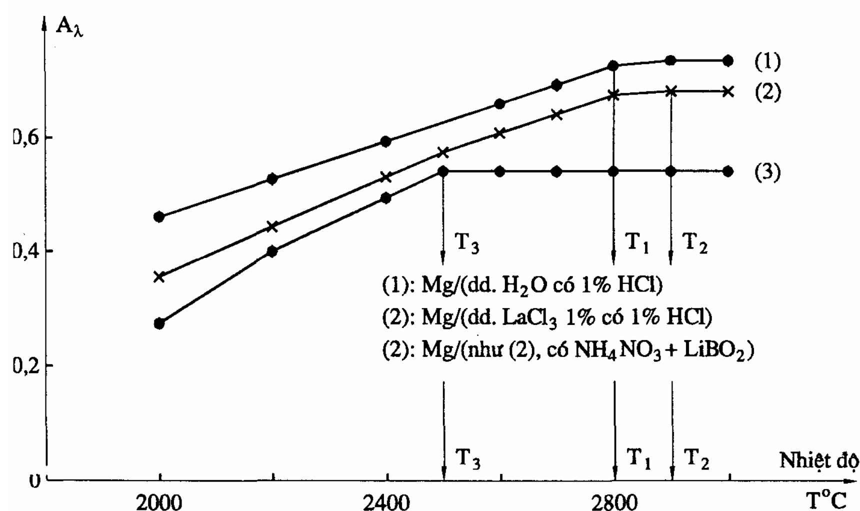
Nhưng tốc độ tăng nhiệt độ lại là rất lớn để đạt ngay tức khắc đến nhiệt độ nguyên tử hóa và thực hiện phép đo cường độ vạch phổ. Tốc độ tăng nhiệt độ thường là từ 1800 - 2500^{oC}/giây, thông thường người ta sử dụng tốc độ tối đa.độ nguyên tử hóa của một nguyên tố rất khác nhau (hình 8.17).

Đồng thời mỗi nguyên tố cũng có một nhiệt độ nguyên tử hóa giới hạn Ta của nó. Nhiệt độ Ta này phụ thuộc vào bản chất của mỗi nguyên tố và cũng phụ thuộc trong mức độ nhất định vào trạng thái và thành phần của mẫu mà nó tồn tại, nhất là chất nền của mẫu (hình 8.18).



Hình 8.17

Quan hệ giữa nhiệt độ nguyên tử hóa và cường độ vạch phổ của các nguyên tố



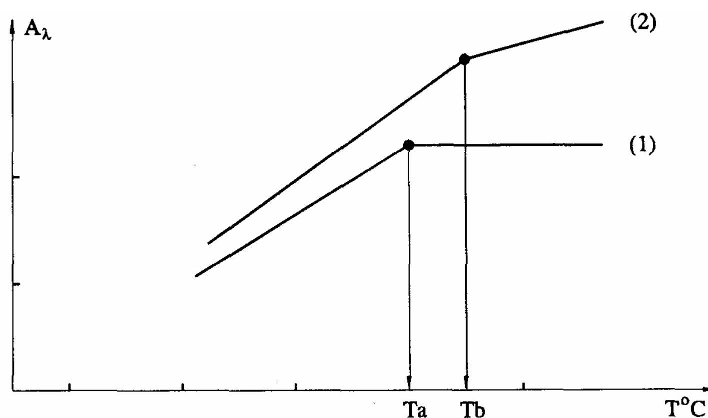
Hình 8.18

Ảnh hưởng thành phần nền của mẫu đến nhiệt độ nguyên tử hóa một nguyên tố

Khi nghiên cứu quá trình nguyên tử hóa của nhiều nguyên tố trong các điều kiện khác nhau, người ta thấy sự diễn biến của nhiệt độ nguyên tử hóa của một nguyên tố và cường độ vạch phổ của nó thường theo hai loại như trong hình 8.19. Các nguyên tố theo loại (1) có nhiệt độ nguyên tử hóa giới hạn là Ta1, ngược lại, các nguyên tố theo loại (2) có nhiệt độ nguyên tử hóa giới hạn là Ta2.

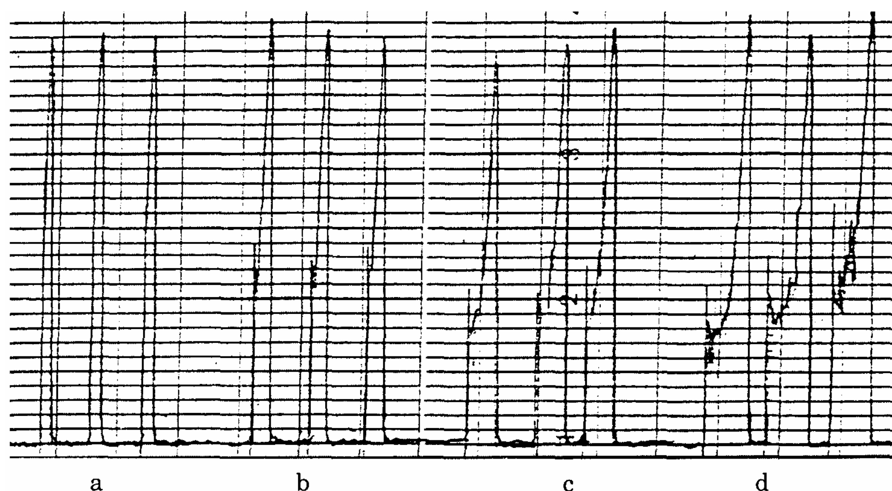
Tiêu biểu cho loại (1) là các nguyên tố Zn, Fe, Pb, Cu và Mo, tiêu biểu cho loại (2) là các nguyên tố, Si. Sn, Mg, Ca (hình 8.17). Các giá trị nhiệt độ Ta1 và Ta2 là nhiệt độ nguyên tử hóa giới hạn của mỗi loại. Khi nguyên tử hóa mẫu để đo cường độ vạch phổ của một nguyên tố ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ giới hạn này thường không được lợi thêm về cường độ, mà kết quả thực nghiệm cho thấy các kết quả đo thường không ổn định và thường làm hỏng nhanh cuvet graphit.

Ngoài việc chọn nhiệt độ, trong giai đoạn này còn cần phải chọn thời gian nguyên tử hóa cho phù hợp làm sao đảm bảo các lực cường độ vạch phổ thu được phải gọn và chỉ có một đỉnh. Như ví dụ trong hình 8.20 chỉ có trường hợp (a) là tốt.



Hình 8.19

Quan hệ giữa nhiệt độ nguyên tử hóa và cường độ của vạch phổ hấp thụ



Hình 8.20

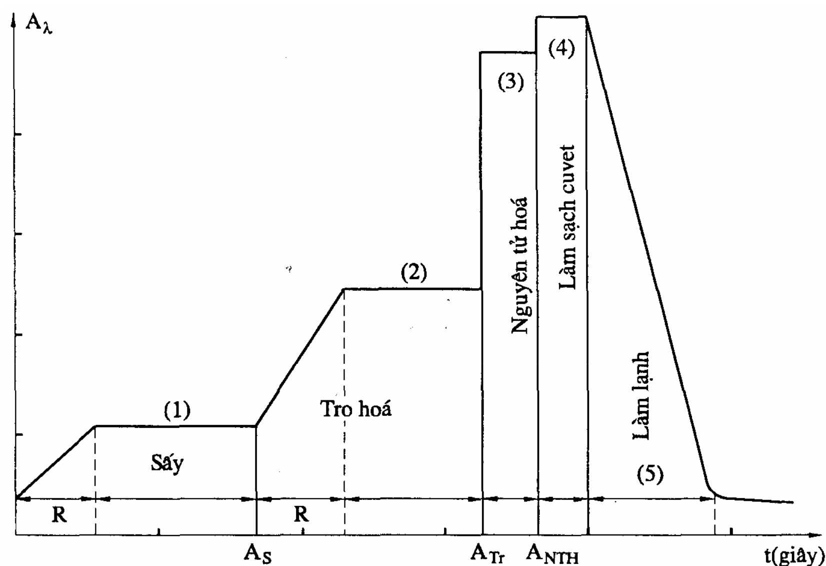
Quan hệ giữa hình dạng lúc vạch phổ và thời gian nguyên tử hóa

Ca-422,7nm. a: 3 giây, b: 4 giây, c: 6 giây và d: 8 giây

Đến đây chúng ta có thể khái quát toàn bộ quá trình nguyên tử hóa mẫu theo kĩ thuật không ngọn lửa như trong hình 8.21. Trong đó: (1) là giai đoạn sấy mẫu; (2) là giai đoạn tro hóa luyện mẫu; (3) là giai đoạn nguyên tử hóa đo cường độ vạch phổ và (4) là giai đoạn làm sạch cuvet graphit. Đoạn R là thời gian tăng nhiệt độ của hai giai đoạn đầu (thời gian Ramp).

8.3.4 Các yếu tố ảnh hưởng

Cùng với các điều kiện sấy, tro hóa và nguyên tử hóa mẫu như đã trình bày ở trên, quá trình nguyên tử hóa mẫu theo kĩ thuật không ngọn lửa còn bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố khác nữa. Các yếu tố này ảnh hưởng khác nhau đối với mỗi nguyên tố và cũng có khi lại không gây ảnh hưởng.



Hình 8.21

Khái quát toàn bộ quá trình nguyên tử hóa mẫu

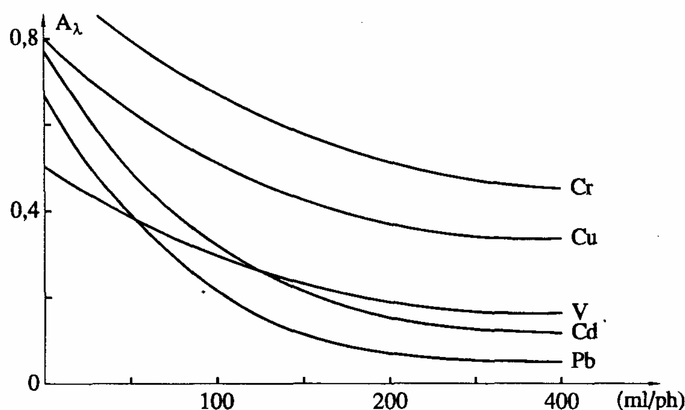
(1)-Sấy mẫu; (2)-Tro hóa mẫu; (3)-Nguyên tử hóa; (4)-Làm sạch cuvet.

- *Trước hết là môi trường khí trơ* thực hiện quá trình nguyên tử hóa.

Khí trơ thường được dùng làm môi trường cho quá trình nguyên tử hóa là argon (Ar), nitơ (N_2) và hai (He), nghĩa là quá trình nguyên tử hóa thực hiện trong môi trường không có oxy. Do đó không xuất hiện hợp chất bền nhiệt loại MeO hay MeOX.

Nhưng bản chất, thành phần và tốc độ dẫn khí trơ vào trong cuvet graphit đều ảnh hưởng đến cường độ của vạch phổ và nhiệt độ trong cuvet graphit (hình 8.22).

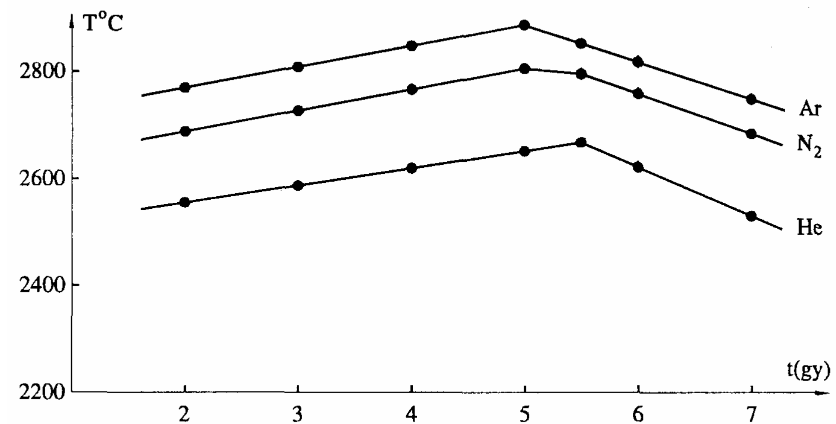
Trong ba loại khí trơ nói trên, thì Ar là khí tốt nhất, sau đó đến N_2. Đồng thời khi tăng tốc độ dẫn khí vào cuvet graphit thì cường độ vạch phổ luôn luôn giảm và mức độ giảm cũng khác nhau đối với mỗi nguyên tố (hình 8.22a). Do đó trong phân tích, khi đo cường độ vạch phổ bắt buộc phải giữ cho tốc độ dẫn không đổi, hoặc có thể tắt khí môi trường trong giai đoạn nguyên tử hóa để đo cường độ vạch phổ.



Hình 8.22a

Ảnh hưởng của tốc độ khí trơ đến cường độ vạch phổ

- *Yếu tố thứ hai là công suất đốt nóng cuvet.* Nhìn chung, khi tăng công suất đốt nóng cuvet thì cường độ vạch phổ tăng theo (hình 8.23). Nhưng sự phụ thuộc này cũng chỉ trong một giới hạn nhất định, khi công suất đốt nóng cuvet nhỏ hơn 6 KW.

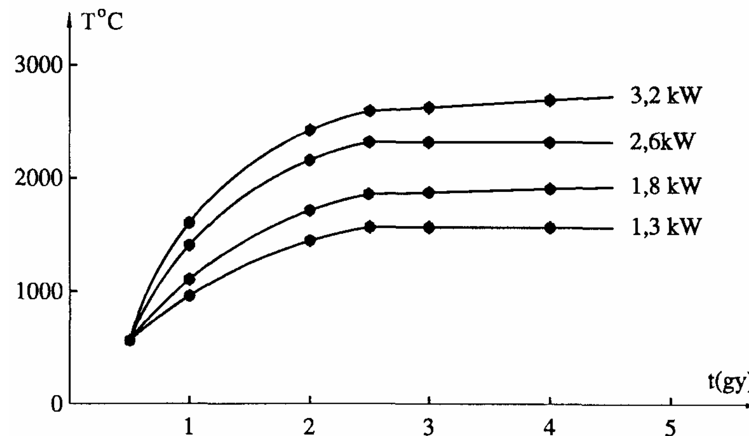


Hình 8.22b

Ảnh hưởng của loại khí trơ đến nhiệt độ cuvet graphhit

Còn khi đốt nóng cuvet ở công suất lớn hơn 7 KW thì hầu như cường độ vạch phổ không tăng nữa (hình 8.23).

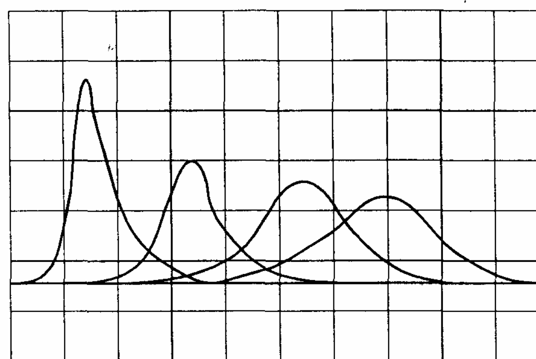
- *Yếu tố thứ ba là tốc độ đốt nóng cuvet.* Tốc độ đốt nóng cuvet và thời gian nguyên tử hóa tỉ lệ nghịch với nhau. Nếu đo diện tích của lực thì yếu tố này hầu như không ảnh hưởng, nhưng nếu đo chiều cao của lực thì lại rất khác nhau (hình 8.24). Nói chung chiều cao của lực tỉ lệ với tốc độ đốt nóng cuvet.



Hình 8.23

Ảnh hưởng của công suất đốt nóng cuvet đến cường độ vạch phổ AAS

Hình 8.24 là các lực vạch phổ của quá trình nguyên tử hóa 10 ppb Pb với các tốc độ đốt nóng cuvet: 1) 2300; 2) 1600; 3) 1000 và 4) 800^{oC}/giây. Ở đây chúng ta thấy với tốc độ đốt nóng 1, vạch phổ có chiều cao lớn nhất, sau đó đến tốc độ 2 và cuối cùng là tốc độ 4. Nhưng vấn đề chính là ở chỗ, khi nguyên tử hóa với tốc độ đốt nóng cuvet thấp, ta thường phải nguyên tử hóa thời gian dài, do đó trường hợp dẫn đến lúc của vạch phổ không những có chiều cao thấp, mà còn có nhiều đỉnh và dạng phức tạp gây khó khăn cho việc đánh giá định lượng.



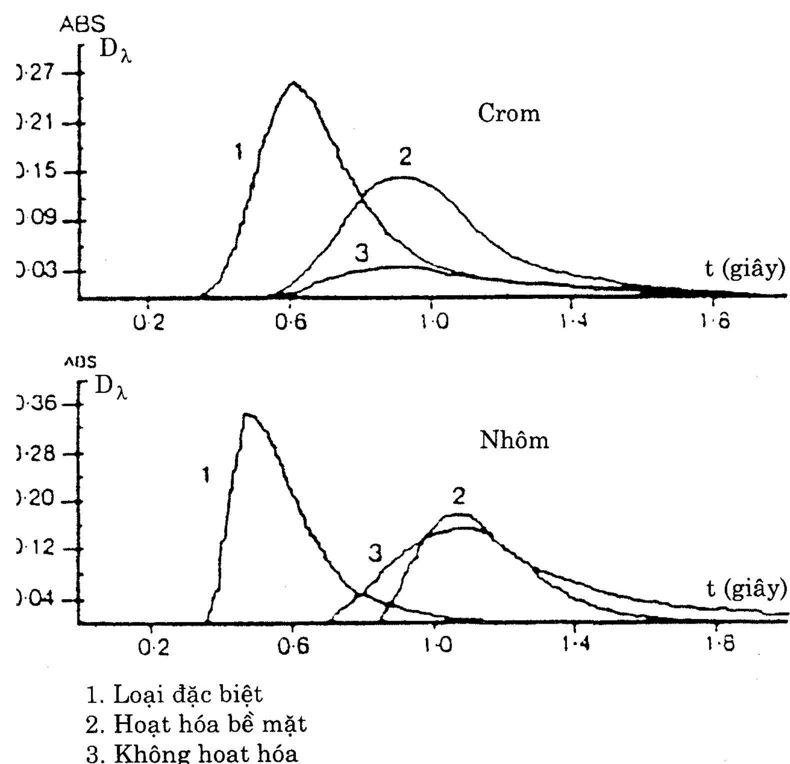
Hình 8.24

Ảnh hưởng của tốc độ đốt nóng cuvet đến cường độ vạch Pb

- *Yếu tố thứ tư là loại cuvet graphit* dùng để nguyên tử hóa mẫu, nghĩa là các loại nguyên liệu graphit khác nhau cũng ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ và thời gian nguyên tử hóa mẫu (hình 8.25).

Nói chung, các loại graphit hoạt hóa toàn phần thường cho kết quả tốt nhất, độ nhạy cao, ổn định.

Hình 8.25 là một ví dụ về vấn đề này. Đó là việc nguyên tử hóa Cr và Al với ba loại cuvet khác nhau. Pic 1 là với cuvet graphit được hoạt hóa nhiệt toàn phần; tức 2 là cuvet graphit chỉ được hoạt hóa bề mặt và tức 3 là cuvet graphit thường không hoạt hóa.



Hình 8.25

Ảnh hưởng của loại cuvet graphit đến cường độ vạch phổ

8.3.5 Các quá trình trong cuvet graphit

Các quá trình xảy ra trong cuvet graphit và cơ chế của quá trình nguyên tử hóa mẫu là những vấn đề hết sức phức tạp, nhưng lại quyết định cường độ của vạch phổ. Muốn hiểu biết cơ chế của vấn đề này, chúng ta phải xem xét tất cả các yếu tố động học, nhiệt động học và các phản ứng hóa học có thể xảy ra trong cuvet, vì các quá trình đó là xảy ra đồng thời và có tác động qua lại lẫn nhau. Nhưng khi nghiên cứu một yếu tố này, thông thường người ta phải cô lập hay giữ cho các yếu tố khác không đổi. Song thực chất không phải như thế, các quá trình xảy ra trong cuvet graphit không cô lập và tách biệt lẫn nhau, mà chúng gắn chặt với nhau và có tác động qua lại ảnh hưởng lẫn nhau ở những mức độ nhất định dưới tác dụng quyết định của nhiệt độ trong cuvet graphit. Vì thế việc xem xét một yếu tố trong khi các yếu tố khác được giữ không đổi chỉ là tương đối trong một điều kiện nhất định đã dặt ra, để theo dõi sự thay đổi của một yếu tố.

Nhiều tác giả đã nghiên cứu các quá trình xảy ra trong cuvet graphit, song cho đến nay cũng chỉ có những kết quả bước đầu trong một vài trường hợp cụ thể. Chính vì thế chưa thể nêu một cơ chế chung của quá trình nguyên tử hóa mẫu trong cuvet graphit, do đó chúng tôi chỉ muốn đề cập đến một vài vấn đề chính có thể chấp nhận

được theo quan điểm động học và nhiệt động học hóa học ở nhiệt độ cao, theo trật tự của quá trình nguyên tử hóa mẫu.

Quá trình nguyên tử hóa mẫu xảy ra theo ba giai đoạn kế tiếp nhau, ảnh hưởng lẫn nhau. Trong đó hai giai đoạn đầu là chuẩn bị cho giai đoạn thứ ba nguyên từ hóa mẫu đo cường độ vạch phổ. Đó là một tổng thể liên tiếp diễn biến của nhiều quá trình. Nhưng để dễ hiểu chúng ta có thể tách riêng và khái quát theo những vấn đề sau đây:

a. *Sự bay hơi của dung môi.* Đây là quá trình vật lí đơn giản, nó xảy ra trong giai đoạn đầu (sấy mẫu) của quá trình nguyên tử hóa mẫu và nhiệt độ là yếu tố quyết định sự diễn biến của quá trình này. Nhưng thành phần của mẫu, các chất hữu cơ có mặt trong mẫu cũng ảnh hưởng đến quá trình này. Sau khi dung môi bay hơi sẽ để lại các hạt mẫu là bột mịn của các muối khô trong cuvet.

b. *Sự tro hóa (đốt cháy) các chất hữu cơ và mùn.* Quá trình này xảy ra trong giai đoạn thứ hai của quá trình nguyên tử hóa. Khi các chất hữu cơ bị tro hóa, sẽ tạo ra các chất khí (CO, CO_2, H_2O) bay đi và để lại phần bã vô cơ của mẫu. Đó là các muối hay các oxit của các chất mẫu. Tiếp đó bã này được nung nóng, nóng chảy hay bị phân hủy tùy theo nhiệt độ tro hóa đã chọn và tùy thuộc vào bản chất của hợp chất mẫu tồn tại trong cuvet sau khi sấy khô. Lúc này mẫu được luyện thành thể nóng chảy đồng nhất. Đồng thời ở đây cũng có sự phân huỷ của một số muối không bền thành oxit hay muối hay oxit đơn giản. Ví dụ, nếu trong mẫu có $CaCO_3$ thì có thể có phản ứng phân hủy như sau:



$$CaCO_3\ (r) \rightarrow Cao(r) + Co_2(k)$$

c. *Sự hóa hơi của các hợp phần mẫu ở dạng phân tử.* Nếu nhiệt hóa hơi (năng lượng hóa hơi) của các hợp phần mẫu nhỏ hơn nhiệt phân li của chúng thì các hợp phần mẫu này sẽ hóa hơi ở dạng phân tử, sau đó chúng bị phân li thành các nguyên tử tự do. Đó là cơ chế hóa hơi của các phân tử có áp suất hóa hơi cao và nhiệt hóa hơi thấp hơn nhiệt phân li ($E_h < E_a$). Tiêu biểu cho các hợp chất thuộc loại này là các oxit Sb_2O_3, Ga_2O_3, các muối halogen của các kim loại như $SbCl_5$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $GaCl_3$, các muối axetat, Clorat của kim loại, v.v... Cơ chế diễn biến của các hợp chất loại này có thể minh hoạ theo hai kiểu sơ đồ sau đây

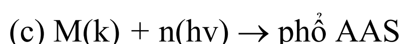
- *Cơ chế chính 1:*



(a) $MxXy(r,l) \dashrightarrow MxXy(k) \dashrightarrow xM(k) + X$



(b) $MxOy\ (r,l) \dashrightarrow MxOy(k) \dashrightarrow xM(k) + O_2$



(c) $M(k) + n(hv) \rightarrow$ phổ AAS

Quá trình (a) xảy ra đối với các muối halogen kim loại và quá trình (b) là đối với các oxit kim loại dễ hóa hơi. Như các hợp chất $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CdCl_2$,…Còn quá trình (c) là sự hấp thụ bức xạ của nguyên tử, tạo ra phổ.

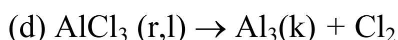
Sau đây là vài ví dụ về cơ chế này:

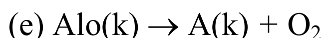

$CdCl_2(r,l) \rightarrow CdCl_2(k) \rightarrow Cd(k)$


$CuCl_2(r,l) \rightarrow CuCl_2(k) \rightarrow Cu(k)$


$SbCl_5(r,l) \rightarrow SbCl_5(k) \rightarrow Sb(k)$

Nhưng riêng muối $AlCl_3$ ngoài quá trình chính theo cơ chế (a) thì còn quá trình phụ sinh ra hợp chất monooxit bền nhiệt dạng AlO như sau:

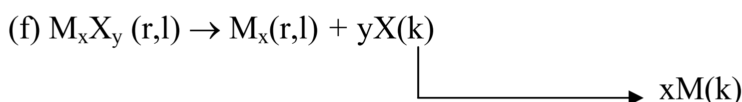

(d) $AlCl_3\ (r,l) \rightarrow Al_3(k) + Cl_2$

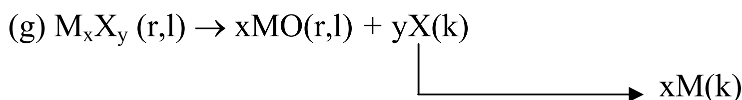

(e) $Alo(k) \rightarrow A(k) + O_2$

Quá trình phụ này phụ thuộc vào sự có mặt của oxy và nhiệt độ của cuvet. Ở nhiệt độ nhỏ hơn 2500^{oC} thì quá trình (e) hầu như không xảy ra được. Vì thế nó làm mất nguyên tử tự do Al, qua đó làm giảm cường độ vạch phổ. Do đó phải tìm cách ngăn cản không cho hình thành AlO, tức là phải hạn chế quá trình (d) xảy ra khi nguyên tử hóa mẫu. Để khử bỏ quá trình (d), người ta phải nguyên tử hóa mẫu trong môi trường khí trơ hay thêm vào mẫu những chất phụ gia thích hợp.

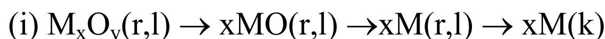
d. *Sự phân li của các phân tử chất mẫu trước khi hóa hơi.* Khuynh hướng này thường xảy ra đối với các phân tử có áp suất hóa hơi thấp và nhiệt phân li nhỏ hơn nhiệt hóa hơi phân tử của chính nó $E_h > E_d$. Các phân tử thuộc loại này, dưới tác dụng của nhiệt độ trong cuvet graphit, trước hết chúng bị phân li thành các monooxit hoặc thành các nguyên tử tự do ở trạng thái rắn, hay lỏng, rồi sau đó mới được chuyển thành thể hơi theo các tính chất riêng của sản phẩm vừa được hình thành. Diễn biến của quá trình thuộc loại này có thể minh hoạ theo các sơ đồ dưới đây:

Cơ chế chính 2:

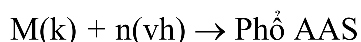

(f) $M_xX_y\ (r,l) \rightarrow M_x(r,l) + yX(k)$ → $xM(k)$


(g) $M_xX_y\ (r,l) \rightarrow xMO(r,l) + yX(k)$ → $xM(k)$


(h) $M_xO_y(r,l) \rightarrow mX(r,l) \rightarrow xM(K)$


(i) $M_xO_y(r,l) \rightarrow xMO(r,l) \rightarrow xM(r,l) \rightarrow xM(k)$

Sau đó là quá trình hấp thụ bức xạ của các nguyên tử M(k).


$M(k) + n(vh) \rightarrow$ Phổ AAS

Các quá trình (f) và (g) này là đối với các muối của kim loại với nitrat, cacbonat, sun phát, phôtphát, nghĩa là các muối có oxy. Các quá trình (h) và (i) là đối với các hợp chất oxit. Các quá trình theo các cơ chế này thường kém ổn định và cho kết quả độ nhạy thấp hơn các quá trình của các muối halogen ở trên. Tiêu biểu cho sự diễn biến

theo kiểu này là các hợp chất, các muối cacbonat, sunphat và photphat của kiềm thổ Ca, Ba, Si. Ví dụ:


$FeCl_3(r,l) \rightarrow Fe(r,l) \rightarrow Fe(k)$


$Mn(NO_3)_2(r) \rightarrow Mno(r,l) \rightarrow Mn(k)$


$CaO(r) \rightarrow Ca(r) \rightarrow Ca(k)$


$V_2O_5(r) \rightarrow VO(r) \rightarrow V(k)$

Như vậy, các quá trình này xảy ra trong cuvet như thế nào tùy thuộc vào:

+ Điều kiện nguyên tử hóa mẫu (chủ yếu là nhiệt độ).

+ Tính chất nhiệt hóa của các hợp chất mẫu đó,

+ Ảnh hưởng thành phần nền của mẫu, và

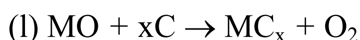
+ Môi trường tiến hành nguyên tử hóa mẫu.

+ Chất nền của mẫu, chất phụ gia thêm vào.

e. *Sự tạo thành hợp chất cacbua kim loại.*

Trong cuvet graphit sự xuất hiện hợp hất cacbua kim loại là điều tất nhiên, nhưng mức độ rất khác nhau đối với mỗi kim loại. Chủ yếu là ở các kim loại bền nhiệt như kiềm thổ, đất hiếm. Phản ứng này thường may xảy ra giữa các monooxit kim loại với cacbon của cuvet graphit hay của kim loại ở thể lỏng và rắn với cacbon:


(k) $M + xC \rightarrow MC_x$


(l) $MO + xC \rightarrow MC_x + O_2$

trong đó x có thể là 1,2,3,4.

Sau đó các hợp chất cacbua vừa hình thành sẽ hóa hơi và bị nguyên tử hóa theo tính chất, đặc trưng nhiệt hóa của nó. Tất nhiên quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa của các hợp chất loại này tương đối khó khăn và phải ở nhiệt độ khá cao, vì nó là các hợp chất bền nhiệt. Vì thế phải ngăn ngừa không cho các quá trình (k) và (l) xảy ra. Mức độ hình thành các hợp chất loại này rất khác nhau đối với từng kim loại và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như:

+ Tính chất của mỗi kim loại;

+ Điều kiện nguyên tử hóa mẫu, nhiệt độ nguyên tử hóa;

+ Thành phần hóa học của mẫu;

+ Loại cuvet graphit để nguyên tử hóa mẫu.

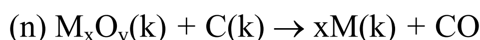
Nói chung, các cuvet graphit đã hoạt hóa nhiệt toàn phần (pyrolitic coated graphit) thường hạn chế xu hướng tạo thành hợp chất cacbua kim loại. Ngược lại, các loại cuvet graphit thường (standard graphit cuvet) khả năng hình thành các hợp chất

cacbua kim loại là rất lớn. Hiện tượng này thể hiện rất rõ ràng khi phân tích các kim loại kiềm thổ, nhôm và các đất hiếm. Đặc biệt khi các nguyên tố này là nền của mẫu, thì sự xuất hiện các hợp chất cacbua kim loại có thể làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích hàng trăm lần, thậm chí có khi đến ngàn lần.

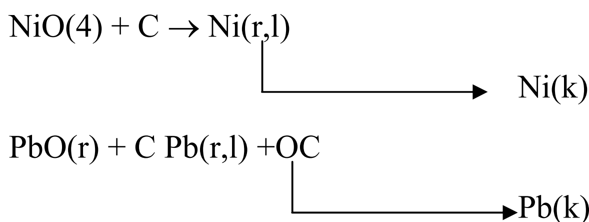
Vì thế trong nhiều trường hợp người ta phải chọn những điều kiện nguyên tử hóa mẫu phù hợp để loại trừ sự xuất hiện các hợp chất cacbua, hoặc thêm vào mẫu các chất chảy như NH_4NO_3, LiBO2 Với nồng độ thích hợp để hạn chế việc tiếp xúc của chất mẫu với cacbon, hoặc tiến hành cacbua hóa bề mặt cuvet graphit trước bằng một hợp chất cacbua bền, sau đó mới đưa mẫu vào nguyên tử hóa hoặc đặt mẫu trong thuyền Ta ở trong cuvet.

f. *Sự khử ôxit kim loại bởi cacbon.* Trong cuvet graphit, dưới tác dụng của nhiệt, một số hợp chất mẫu cũng có thể bị khử bởi cacbon của cuvet. Phản ứng này rất phức tạp và nó cũng phụ thuộc vào các yếu tố như trong quá trình hình thành các hợp chất cacbua kim loại. Đồng thời tốc độ của phản ứng khử này còn phụ thuộc vào áp suất riêng phần của nguyên tử cacbon trong cuvet và khí trơ làm môi trường nguyên tử hóa mẫu. Phản ứng này thường diễn biến theo hai loại:


(m) $M_xO_y(r,l) + C(r) \rightarrow M_x(r,l) + CO$


(n) $M_xO_y(k) + C(k) \rightarrow xM(k) + CO$

Trong hai loại phản ứng này, loại quá trình (m) thường dễ xảy ra và chiếm ưu thế hơn và trong những trường hợp của các oxit bền nhiệt, thì quá trình này lại làm cho việc nguyên tử hóa mẫu có thể tốt hơn. Sau đây là một vài ví dụ về các phản ứng khử các oxit:



Các hợp chất oxit CaO, Cr_2O_3, MoO_3, ZnO, CdO, CuO,.. thường xảy ra theo kiểu cơ chế này.

Trên đây là minh hoạ các quá trình có thể xảy ra trong cuvet graphit. Tất nhiên là có tính chất khái quát, nên không phải lúc nào, trong mọi loại mẫu đều có đủ các quá trình đó, mà trong thực tế diễn ra ở cuvet graphit có sự chọn lọc, có sự tương tác lẫn nhau và đồng thời cũng có sự loại trừ nhau. Trong đó, quá trình chiếm ưu thế hơn là phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như:

+ Nhiệt độ đốt nóng cuvet (Đây là yếu tố quyết định);

+ Bản chất của nguyên tố và hợp chất mà nó tồn tại trong cuvetl

+ Thành phần của mẫu phân tích, đặc biệt là nguyên tố cơ sở (nền);

+ Trạng thái bề mặt và loại cuvet graphit;

+ Môi trường khí trơ tiến hành nguyên tử hóa mẫu;

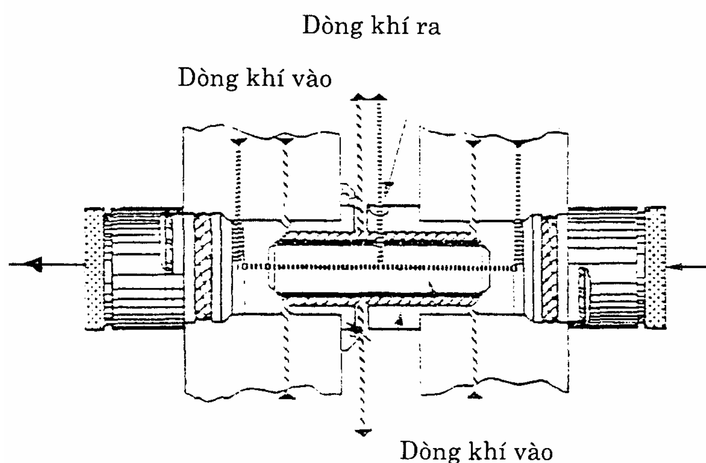
+ Cuối cùng là chất phụ gia được thêm vào mẫu.

Chính do có những quan hệ phụ thuộc này, mà chúng ta có thể điều chỉnh và khống chế để cho một quá trình nào ưu việt sẽ xảy ra, còn quá trình nào không có lợi sẽ được hạn chế hay loại trừ.

8.3.6 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu

Hệ thống trang bị để nguyên tử hóa mẫu theo kĩ thuật không ngọn lửa bao gồm hai phần chính:

1. *Bộ phận đồng mẫu để nguyên tử hóa.* Đó chính là các loại cuvet graphit, cốc graphit, hay thuyền tantan, hay là các loại filamen chứa mẫu. Trong các loại này, cuvet graphit được dùng phổ biến nhất và tốt nhất là cuvet graphit đã được hoạt hóa nhiệt luyện toàn phần. Về loại này thì mỗi hãng chế tạo máy đo phổ hấp thụ nguyên tử cũng có những loại có hình dáng và kích thước riêng cho máy của họ (hình 8.26).

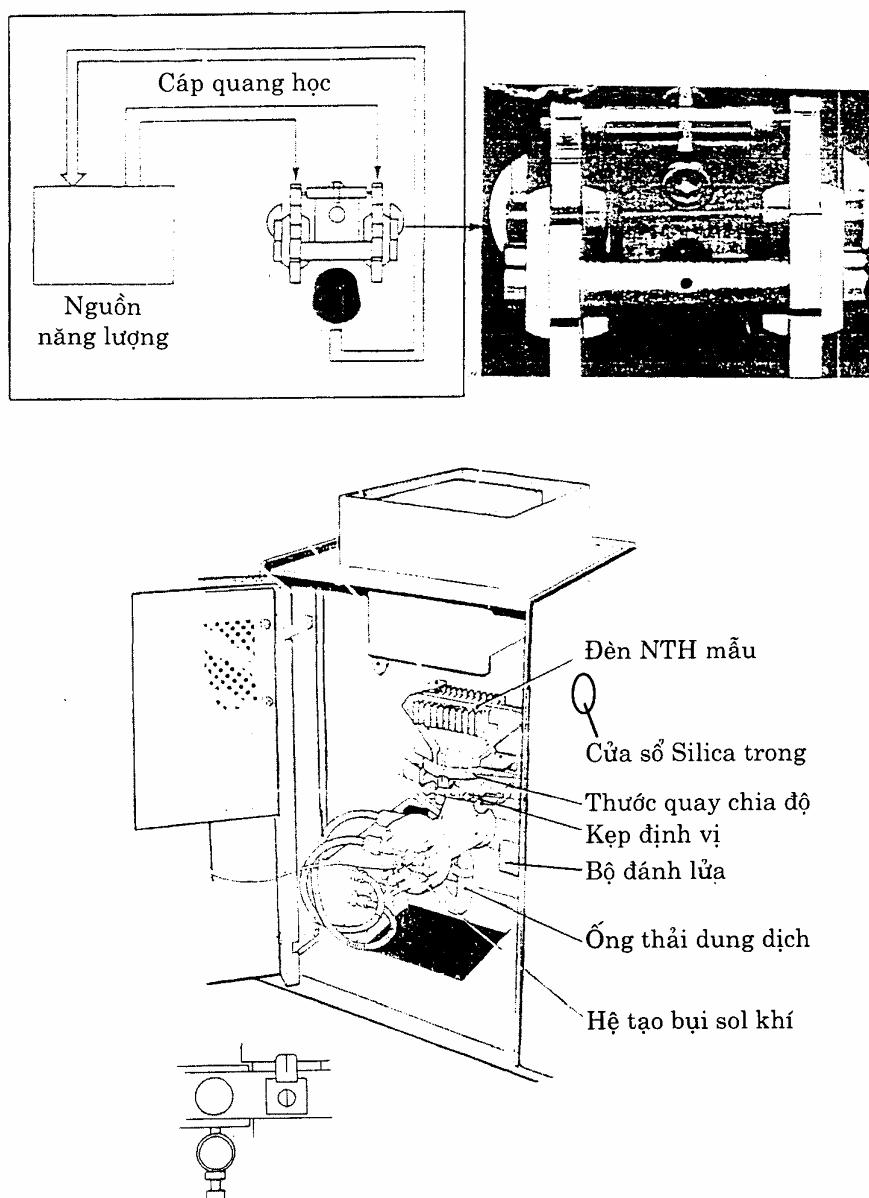


Hình 8.26a
Hệ thống nguyên tử hóa mẫu kiểu ETA của Pekin Elmer

2. Phần thứ hai là nguồn năng lượng để nung nóng đỏ cuvet và giá đỡ cuvet.

Phần này bao gồm bộ chương trình điều khiển theo bốn giai đoạn (bốn phase) sấy, tro hóa, nguyên tử hóa và làm sạch cuvet theo nguyên lý của phép đo và nguồn năng lượng có công suất cực đại là cỡ 3,5 - 7,5 KVA để cung cấp năng lượng cho quá trình nguyên tử hóa mẫu.

Nó thường là nguồn năng lượng điện có dòng rất cao (thay đổi được từ 50 đến 600 A), nhưng thế rất thấp (dưới 12 V).



Hình 8.26b

Hệ thống nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa (Philips Pye Unicam)

8.3.7 Tối ưu hóa các diều kiện cho phép đo không ngọn lửa mẫu.

Nó đã được nghiên cứu kĩ ở trên. Do đó ở đây chỉ nêu lại một số điều cần chú ý. Cụ thể với phép đo ETA-AAS bao gồm những điều kiện:

Các điều kiện nguyên tử hóa mẫu:

+ Thời gian, nhiệt độ nung nóng cuvet của các giai đoạn sấy mẫu, tro hóa luyện mẫu và nguyên tử hóa để đo cường độ vạch phổ,

+ Khí môi trường cho quá trình nguyên tử hóa mẫu (tốc độ, loại khỏi)

+ Công suất, tốc độ đốt nóng cuvet graphit để nguyên tử hóa mẫu;

+ Điều kiện làm sạch cuvet graphit;

+ Lượng mẫu và cách đưa vào cuvet để nguyên tử hóa cho phép đo.

- Chất nền của mẫu phân tích và các mẫu chuẩn cần phải được pha chế và chuẩn cho đồng nhất.

Môi trường axit và loại axit pha chế mẫu và làm môi trường cho dung dịch mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

- Các yếu tố ảnh hưởng sau đây cũng cần được xem xét.

Trong một phép đo cụ thể các yếu tố ảnh hưởng cần phải xem xét là:

+ Các ảnh hưởng về phổ;

+ Các ảnh hưởng về vật lí;

+ Các ảnh hưởng hóa học của các Cation và Anion có trong mẫu;

+ Về ảnh hưởng của thành phần nền của mẫu.

Chương 9
TRANG BỊ CỦA PHÉP ĐO ASS

9.1 Nguồn phát bức xạ đơn sắc

Muốn thực hiện được phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta cần phải có một nguồn phát tia bức xạ đơn sắc (tia phát xạ cộng hưởng) của nguyên tố cần phân tích để chiếu qua môi trường hấp thụ. Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử thường là các đèn canh rỗng (HCL), các đèn phóng điện không điện cực (EDL) và các đèn phổ liên tục có biến điệu (đã được đơn sắc hóa). Nhưng dù là loại nào, nguồn phát tia bức xạ đơn sắc trong phép đo phổ AAS cũng phải thỏa mãn được những yêu cầu tối thiểu sau đây mới có thể chấp nhận được.

1. Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc phải tạo ra được các tia phát xạ nhạy (các vạch phát xạ nhạy, đặc trưng) của nguyên tố cần phân tích. Chùm tia phát xạ đó phải có cường độ ổn định, phải lặp lại được trong nhiều lần đo khác nhau trong cùng điều kiện, phải điều chỉnh được với cường độ mong muốn cho mỗi phép đo.

2. Nguồn phát tia bức xạ phải cung cấp được một chùm tia phát xạ thuần khiết chỉ bao gồm một số vạch nhạy đặc trưng của nguyên tố phân tích. Phổ nền của nó phải không đáng kể. Có như thế mới hạn chế được những ảnh hưởng về vật lí và về phổ cho phép đo AAS.

3. Chùm tia phát xạ đơn sắc do nguồn đó cung cấp phải có cường độ cao, nhưng lại phải bền vừng theo thời gian và phải không bị các yếu tố vật lí khác nhiễu loạn, ít bị ảnh hưởng bởi các dao động của điều kiện làm việc.

4. Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc phải bền lâu, không quá đắt tiền và không quá phức tạp cho người sử dụng.

Tất nhiên trong 4 yêu cầu trên thì 3 yêu cầu đầu tiên là quan trọng nhất và bắt buộc phải thỏa mãn, để cho phép đo đạt kết quả chính xác, ổn định và tin tưởng. Riêng yêu cầu thứ 4 thì có thể chnm chước được trong những trường hợp cụ thể nhất định.

Xuất phát từ những nhiệm vụ và yêu cầu phải thỏa mãn, hiện nay trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta thường dùng chủ yếu ba loại nguồn phát tia bức xạ đơn sắc. Đó là:

+ Đèn catot rỗng (HCL - Hollow Cathode Lamp),

+ Đèn phóng điện không điện cực (EDL- Electrodeless Discharge Lamp),

+ Đèn phát phổ liên tục đã được biến điệu (D_2-lamp, W-lamp).

+ Các loại nguồn đơn sắc khác.

Trong ba loại đó, đèn HCL được dùng phổ biến nhất. Đèn phát phổ liên tục mới được phát triển và sử dụng trong vài năm nay, nhưng lại có nhiều ưu việt trong các máy nhiều kênh và quá trình phân tích tự động liên tiếp nhiều nguyên tố, tuy nhiên giá thành còn đắt và độ nhạy còn kém nên chưa được dùng phổ biến.

9.1.1 Đèn catot rỗng (HCL)

Đèn phát tia bức xạ đơn sắc được dùng sớm nhất và phổ biến nhất trong phép đo ΔS là đèn catot rỗng (HCL). Đèn này chỉ phát ra những tia phát xạ nhạy của nguyên tố kim loại làm catot rỗng. Các vạch phát xạ nhạy của một nguyên tố thường là các vạch cộng hưởng. Vì thế đèn catot rỗng cũng được gọi là nguồn phát tia bức xạ cộng hưởng. Nó là phổ phát xạ của các nguyên tố trong môi trường khí kém.

Về cấu tạo, đèn catot rỗng gồm có ba phần chính:

- Phần 1 là thân đèn và cửa sổ,

- Phần 2 là các điện cực catot và anot, và

- Phần 3 là khí chứa trong đèn. Đó là khí trơ He, Ar hay N_2.

- *Thân và vỏ.* Thân đèn gồm có vỏ đèn, cửa sổ và bệ đỡ các điện cực anot và catot. Bệ đỡ bằng nhựa PVC. Thân và vỏ đèn bằng thuỷ tinh hay thạch anh. Vỏ đèn có hai dạng (hình 9.1).

Cửa sổ S của đèn có thể là thuỷ tinh hay thạch anh trong suốt trong vùng UY hay VIS là tùy thuộc vào loại đèn của từng nguyên tố phát ra chùm tia phát xạ nằm trong vùng phổ nào. Nghĩa là vạch phát xạ cộng hưởng để đo phổ hấp thụ ở vùng nào thì nguyên liệu làm cửa sổ S phải trong suốt ở vùng đó.

- *Điện cực.* Điện cực của đèn là catot và anot. Anot được chế tạo bằng kim loại trơ và bền nhiệt như W hay Pt. Catot được chế tạo có dạng hình xylanh hay hình ống rỗng có đường kình từ 3 - 5 mm, dài 5 -6 mm và chính bằng kim loại cần phân tích với độ tinh khiết cao (ít nhất 99,9 %).

Dây dẫn của catot cũng là kim loại W hay Pt. Cả hai điện cực được gắn chặt trên bệ đỡ của thân đèn và cực catot phải nằm đúng trục xuyên tnm của đèn (hình 9.1). Anot đặt bên cạnh catot hay là một vòng bao quanh catot. Hai đầu của hai điện cực được nối ra hai cực gắn chặt trên đế đèn, cắm vào nguồn điện nuôi cho đèn làm việc. Nguồn nuôi là nguồn 1 chiều có thế 220-240 V.

- *Khí trong đèn.* Trong đèn phải hút hết không khí và nạp thay vào đó là một khí trơ với áp suất từ 5 - 15 mHg. Khí trơ đó là argon, heli hay nitơ nhưng phải có độ sạch

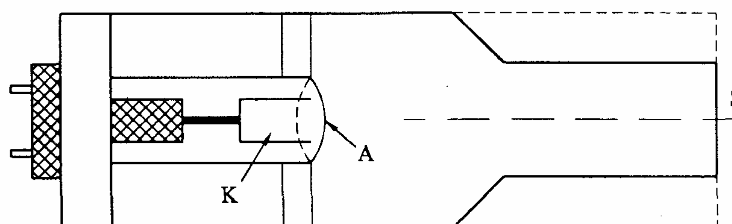
cao hơn 99,99 %. Khí nạp vào đèn không được phát ra phổ làm ảnh hưởng đến chùm tia phát xạ của đèn và khi làm việc trong một điều kiện nhất định thì tỉ số giữa các nguyên tử đã bị Ion hóa và các nguyên tử trung hoà phải là không đổi. Có như thế đèn làm việc mới ổn định.

- *Nguồn nuôi đèn.* Đèn được đốt nóng đỏ để phát ra chùm tia phát xạ cộng hưởng nhờ nguồn điện một chiều ổn định. Thế làm việc của đèn HCL thường là từ 250 - 220V tùy thuộc vào từng loại đèn của từng hãng chế tạo và tùy thuộc vào từng nguyên tố kim loại làm catot rỗng.

Cường độ làm việc của các đèn catot rỗng thường là từ 3- 50 ma và cũng tùy thuộc vào mỗi loại đèn HCL của mỗi nguyên tố do mỗi hãng chế tạo ra nó.

Thế và cường độ dòng điện làm việc của đèn HCL có liên quan chặt chẽ với công để tách kim loại ra khỏi bề mặt catot rỗng để tạo ra hơi kim loại sinh ra chùm tia phát xạ của đèn HCL.

Dòng điện qua đèn HCL của mỗi nguyên tố rất khác nhau. Mỗi đèn HCL đều có dòng điện giới hạn cực đại mà đèn có thể chịu đựng được và giá trị này được ghi trên vỏ đèn. Tất nhiên khi sử dụng không bao giờ được phép dùng đến dòng điện cực đại đó, mà thích hợp nhất là trong vùng từ 65 - 85 % giá trị cực đại, vì ở điều kiện dòng cực đại đèn làm việc không ổn định và rất chóng hỏng, đồng thời phép đo lại có độ nhạy và Độ lặp lại kém.



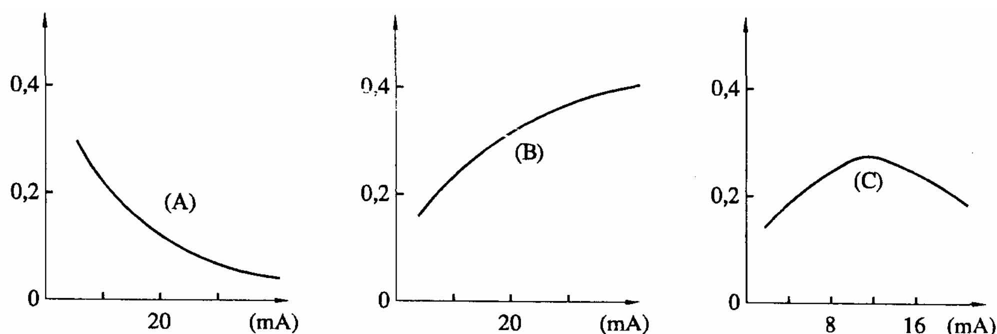
Hình 9.1

Cấu tạo của đèn catot rỗng

Theo lí thuyết và thực nghiệm của thực tế phân tích theo kĩ thuật đo phổ hấp thụ nguyên tử, tốt nhất chỉ nên dùng cường độ dòng trong vùng từ 60 - 85 % dòng giới hạn cực đại đã ghi trên đèn HCL.

Muốn có độ nhạy cao, nên sử dụng cường độ dòng ở gần giới hạn dưới. Muốn có độ ổn định cao, nên dùng cường độ dòng ở gần giới hạn trên. Nhưng nên nhớ rằng cường độ dòng làm việc của đèn HCL và cường độ của vạch phổ hấp thụ có quan hệ chặt chẽ với nhau.

Nói chung, nhiều trường hợp cường độ của vạch phổ hấp thụ là tỷ lệ nghịch với cường độ dòng điện làm việc của đèn HCL (hình 9.2), tuy nhiên cũng có vài trường hợp không tuân theo quy luật đó.



Hình 9.2

Quan hệ giữa cường độ vạch phổ và cường độ dòng điện làm việc của đèn HCL

(A) là trường hợp phổ biến (Cd-228,8 nm), Cu, Ca, Fe; (B) là của Pb 283,3 nm, đặc biệt;

(C) là của Al 309,3 nm, đặc biệt.

Khi đèn làm việc, catot được nung đỏ, giữa catot và anot xảy ra sự phóng điện liên tục. Do sự phóng điện đó mà một số phân tử khí bị Ion hóa. Các Ion vừa được sinh ra sẽ tấn công vào catot làm bề mặt catot nóng đỏ và một số nguyên tử kim loại trên bề mặt catot bị hóa hơi và nó trở thành những nguyên tử kim loại tự do. Khi đó dưới tác dụng của nhiệt độ trong đèn HCL đang được đốt nóng đỏ, các nguyên tử kim loại này bị kích thích và phát ra phổ phát xạ của nó. Đó chính là phổ vạch của chính kim loại làm catot rỗng. Nhưng vì trong điều kiện đặc biệt của môi trường khí trơ có áp suất rất thấp, nên phổ phát xạ đó chỉ bao gồm các vạch nhạy của kim loại đó mà thôi. Đó chính là sự phát xạ của kim loại trong môi trường khí kém. Chùm tia phát xạ này là nguồn tia đơn sắc chiếu qua môi trường hấp thụ để thực hiện phép đo AAS.

Các đèn catot rỗng có cấu tạo như đã mô tả ở trên là những đèn HCL đơn nguyên tố, nghĩa là mỗi đèn HCL đó chỉ phục vụ cho phân tích một nguyên tố. Ngày nay ngoài các đèn HCL đơn, người ta cũng đã chế tạo được một số đèn kép đôi, kép ba hay kép sáu nguyên tố. Ví dụ các đèn kép đôi là (Ca+Mg), (Cu+Mn), (Cu+Cr), (Co+Ni), (K+Na), (Cu+Pb); các đèn kép ba như (Cu+Pb+Zn) và đèn kép sáu là (Cu+Mn+Cr+Fe+Co+Ni).

Để chế tạo các đèn kép này, catot của đèn HCL phải là hợp kim của các nguyên tố đó. Hợp kim này phải có thành phần phù hợp, để sao cho cường độ phát xạ của các nguyên tố là gần tương đương nhau; nghĩa là sự phát xạ của kim loại này phải không được lấn át sự phát xạ của nguyên tố kia. Do đó phải chế tạo trong điều kiện dung hòa cho tất cả các nguyên tố. Ví dụ: Đèn HCL kép sáu của Cu, Mn, Cr, Fe, Co, và Ni thì hợp kim làm catot rỗng phải chứa 25% Cu, các nguyên tố khác có thành phần là 15%.

Xét về độ nhạy, nói chung các đèn kép thường có độ nhạy kém hơn các đèn đơn tương ứng, hay tốt nhất cũng chỉ gần bằng là cùng. Mặt khác, về chế tạo lại khó khăn hơn đèn đơn. Vì thế cũng chỉ có một số ít đèn kép và cũng chỉ được dùng trong một số trường hợp khi việc thay đổi đèn có ảnh hưởng đến quá trình phân tích và trong các máy nhiều kênh thì đèn HCL kép là ưu việt hơn đèn đơn.

Đèn HCL làm việc tại mỗi chế độ dòng nhất định thì sẽ cho chùm sáng phát xạ có cường độ nhất định.

Mỗi sự dao động về dòng điện làm việc của đèn đều làm ảnh hưởng đến cường độ của chùm tia sáng phát xạ (hình 9.2). Do đó trong mỗi phép đo cụ thể phải chọn một giá trị cường độ dòng điện phù hợp và giữ cố định trong suốt quá trình đo định lượng một nguyên tố.

9.1.2 Đèn phóng điện không diện cực (EDL)

Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc thứ hai được dùng trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử là đèn phóng điện không điện cực.

Loại đèn này cũng như đèn HCL đều có nhiệm vụ cung cấp chùm tia phát xạ đặc trưng của nguyên tố phân tích, đặc biệt là các á kim, thì đèn EDL cho độ nhạy cao hơn, ổn định hơn đèn HCL. Bảng 9.1 và hình 9.3 là những ví dụ về điều đó.

Bảng 9.1

So sánh độ nhạy và giới hạn phát hiện của đèn HCI và EDL

Nguyên tố	Độ nhạy (µl/mL)		Giới hạn phát hiện (µl/mL)	
	HCL	EDL	HCL	EDL
As-193,70	1,10	0,80	0,80	0,400
Cd-228,80	0,03	0,02	0,01	0,008
Pb-283,20	0,10	0,07	0,05	0,030
Hg-253,60	6,00	4,50	0,50	0,200
Sn-286,30	2,50	1,60	0,20	0,100
Zn-213,90	0,03	0,02	0,02	0,018

Về cấu tạo, đèn EDL thực chất cũng là một ống phóng điện trong môi trường khí kém có chứa nguyên tố cần phân tích với một nồng độ nhất định phù hợp để tạo ra được chùm tia phát xạ chỉ bao gồm một số vạch phổ nhạy đặc trưng của nguyên tố phân tích. Đèn EDL cũng gồm các bộ phận:

- *Thân đèn:* Một ống thạch anh chịu nhiệt, dài 18 - 15 cm, đường kính 6 - 5 cm. Một đầu của đèn EDL cũng có cửa sổ S. Cửa sổ cho chùm sáng đi qua cũng phải trong suốt với chùm sáng đó.

Ngoài ống thạch anh là cuộn cảm bằng đồng. Cuộn cảm có công suất từ 800 - 400 W tùy loại đèn của từng nguyên tố, và được nối với nguồn năng lượng cao tần HF phù hợp để nuôi cho đèn EDL làm việc (hình 9.4). Ngoài cùng là vỏ đất chịu nhiệt.

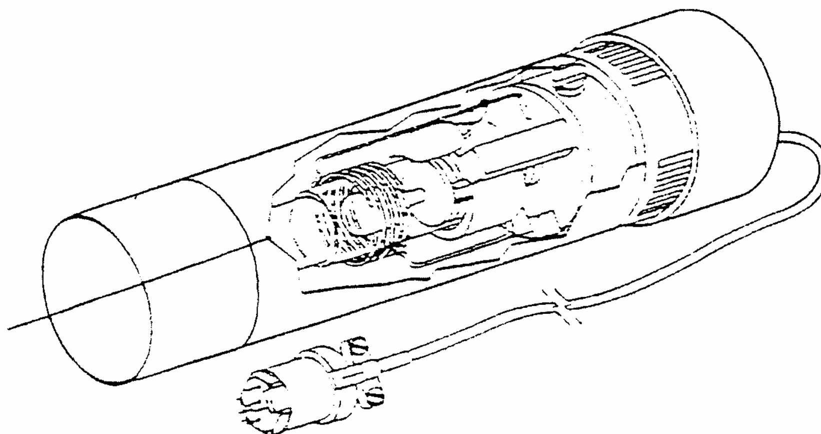
- *Chất trong đèn* là vài miligam kim loại hay muối kim loại dễ bay hơi của nguyên tố phân tích, để làm sao khi toàn bộ chất hóa hơi bảo đảm cho áp suất hơi của kim loại đó trong đèn ở điều kiện nhiệt độ từ 800 - 550^{oC} là khoảng từ 1 - 1,5 mmHg.

Chất này thay cho catot trong đèn HCL, nó là nguồn cung cấp chùm tia phát xạ của nguyên tố phân tích, khi chúng bị kích thích, trong quá trình đèn EDL hoạt động.

- *Khí trong đèn.* Trong đèn EDL cũng phải hút hết không khí và nạp thay vào đó là một khí trơ Al, He hay Nitơ có áp suất thấp, vài mmHg để khởi đầu cho sự làm việc của đèn EDL.

- *Nguồn nuôi đèn làm việc.* Nguồn năng lượng cao tần để nuôi đèn EDL làm việc được chế tạo theo hai tần số. Tần số sóng ngắn 450 MHz và tần số sóng rađio 27,12 MHz, có công suất dưới 1 kW.

Do nguồn nuôi là năng lượng cảm ứng điện từ với hai tần số khác nhau nên đèn EDL cũng được chia thành hai loại: 1. Đèn EDL sóng ngắn, nguồn nuôi tần số 450 MHz, và 2. Đèn EDL sóng rađio, nguồn nuôi tần số sóng rađio 27,12 MHz.

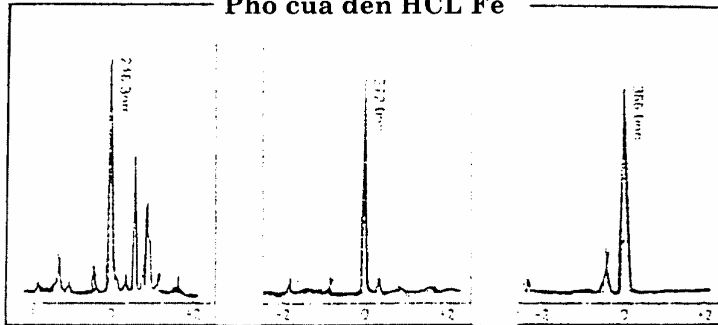


Hình 9.3

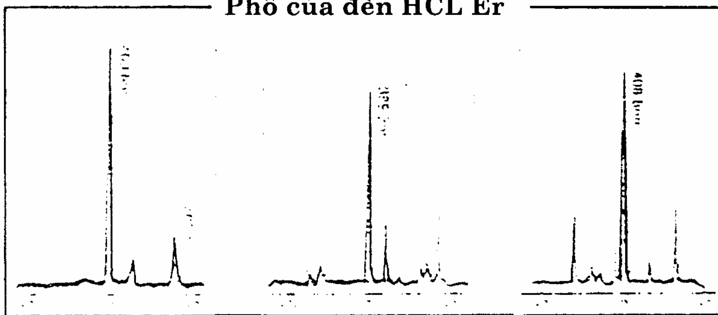
Đèn phóng điện không điện cực

Các vạch phổ của một số đèn HCL

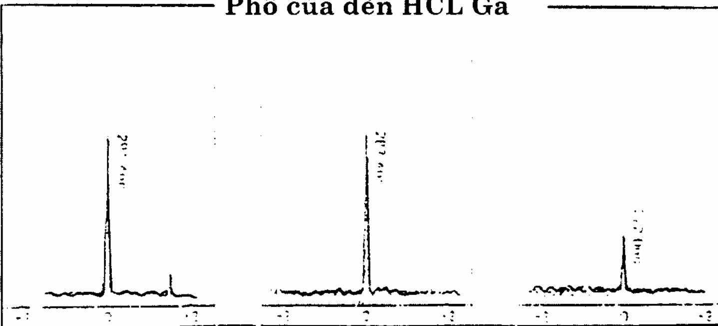
Phổ của đèn HCL Fe



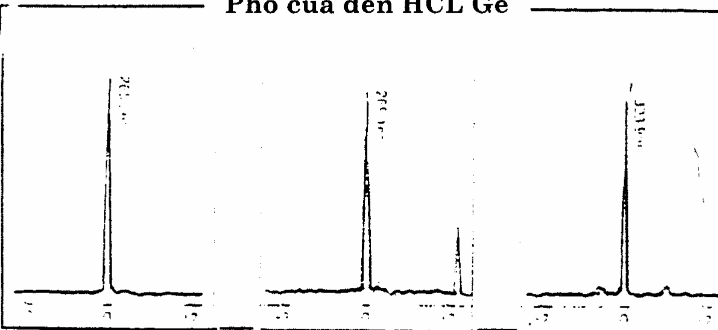
Phổ của đèn HCL Er

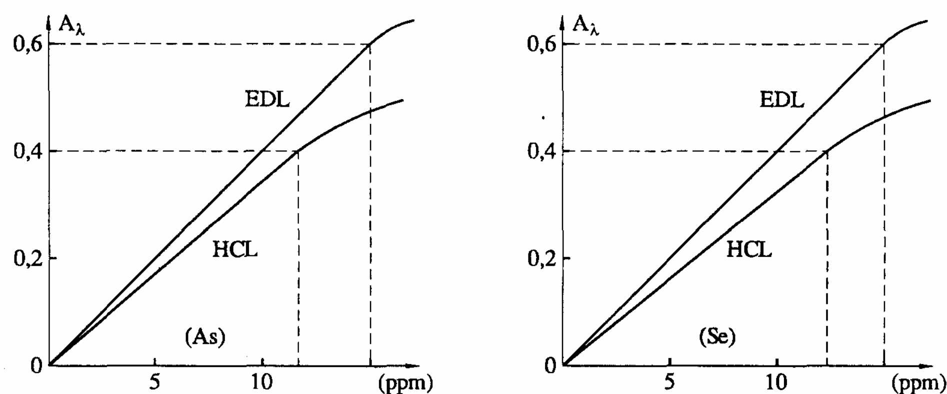


Phổ của đèn HCL Ga



Phổ của đèn HCL Ge





Hình 9.4

Cường độ vạch phổ và vùng tuyến tính của As-193,7 và Se-196,1 đối với hai loại đèn HCL và EDL. Khi đèn làm việc, dưới tác dụng của năng lượng cao tần cảm ứng đèn được nung nóng đỏ, kim loại hay muối kim loại trong đèn được hóa hơi và bị nguyên tử hóa. Các nguyên tử tự do được sinh ra đó sẽ bị kích thích và phát ra phổ phát xạ của nó trong điều kiện khí kém dưới tác dụng nhiệt khi đèn làm việc. Đó chính là phổ vạch của kim loại chứa trong đèn EDL.

Ngoài ưu điểm về độ nhạy và giới hạn phát hiện, đèn EDL của các á kim hay bán á kim thường có độ bền cao hơn đèn HCL. Đồng thời vùng tuyến tính của phép đo một nguyên tố khi dùng đèn EDL thường rộng hơn so với việc dùng đèn HCL (hình 9.4).

Ngày nay các hãng sản xuất máy đo phổ hấp thụ nguyên tử đã sản xuất được đến 30 loại đèn EDL cho 30 nguyên tố. Nhưng tốt và được dùng nhiều chỉ có 12 nguyên tố á kim và bán á kim là As, Bi, Cd, Hg, P, Pb, Se, Sn, Te, TI và Zn. Các đèn EDL của các nguyên tố này đều đã có bán theo các máy của hãng. Những đèn EDL của các nguyên tố khác còn lại ít được sử dụng, vì nó không ưu việt hơn đèn HCL, mà giá thành lại đắt hơn.

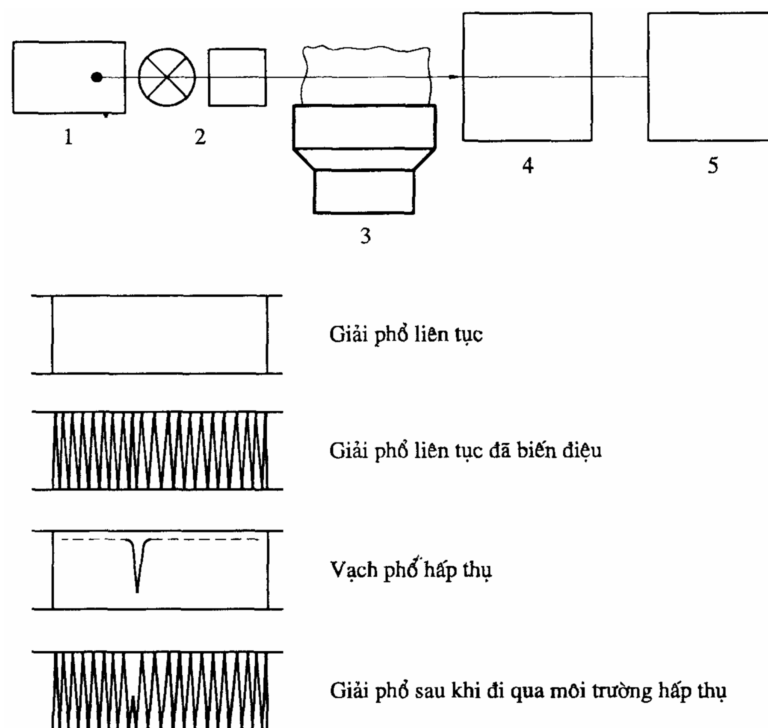
Ngoài đèn catot rỗng và đèn phóng điện không điện cực, người ta cũng đã chế tạo ra được nhiều loại đèn phát tia bức xạ đơn sắc của các nguyên tố, như đèn catot rỗng cường độ cao (trình intensity cmiss Ion lamp - HIEL), đèn gradient nhiệt độ (controlled temperature-gradient lamp - CTGL), đèn phóng điện có độ chói sáng cao (glow- discharge lamp - GDL). Các loại kiện này có ưu điểm hơn đèn HCL một chút về độ nhạy, về vùng tuyến tính, về giới hạn phát hiện. Nhưng các đèn loại này lại khó chế tạo và đắt tiền, mặt khác lại kém bền vững. Vì thế nó ít được dùng và không được bán ngoài thị trường, chủ yếu chỉ được dùng trong nghiên cứu lí thuyết về phổ.

9.1.3 Đèn phổ liên tục có biến điệu

Trong khoảng vài năm lại đây, một loại nguồn phát xạ phổ liên tục cũng được dùng làm nguồn phát bức xạ cộng hưởng cho phép đo AAS. Đó là đèn hydrogen nặng (D_2-lamp), các đèn xenon áp suất cao (Xe-lamp), các đèn hoạt của kim loại W. Đó là các loại đèn phát phổ liên tục trong vùng tử ngoại và vùng khả kiến (UV-VIS). Các tác

giả Fassel, Ivanop, Gibson, Mc Gê, Winerfordner là những người đầu tiên đã nghiên cứu và sử dụng các loại đèn này làm nguồn phát bức xạ cộng hưởng cho phép đo AAS.

Đèn này tuy phát ra phổ liên tục, nhưng nhờ hệ thống biến điệu và hệ lọc giao thoa, nên chùm sáng phát xạ đó đã bị biến điệu và lượng tử hóa thành chùm sáng không liên tục có phổ dạng răng cưa, mỗi răng cưa cách nhau 0,2 nm, nên mỗi răng cưa đó được coi như là 1 tia đơn sắc. Hình 9.5 là một ví dụ về hệ máy đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng nguồn sáng bức xạ liên tục. Trong đó nguồn sáng được đặt trước hệ thống biến điệu và bộ lọc giao thoa. Chùm sáng này khi đi qua hệ thống biến điệu và bộ lọc giao thoa sẽ bị biến điệu theo những độ dài sóng nhất định dao động với biên độ như nhau. Sau đó cũng được chiếu vào môi trường hấp thụ là ngọn lửa hay cuvet graphit. Các nguyên tử tự do trong môi trường hấp thụ sẽ hấp thụ một phần năng lượng của chùm sáng ứng với một dải biến điệu $\Delta\lambda$ của vùng phổ. Phần còn lại sẽ đi vào bộ đơn sắc và detector để phát hiện và đo cường độ sau khi qua bộ khuyếch đại băng sóng theo dải phổ của đèn để nắn lại tần số. Tiếp đó cường độ vạch phổ hấp thụ cũng được đo và chỉ thị theo các cách đã biết, như hiện số digital, ghi pic trên recorder, hay dùng printer in lên băng giấy.



Hình 9.5

Hệ thống máy AAS dùng nguồn phổ liên tục

1- Nguồn phổ liên tục; 2- Hệ thống biến điệu và lọc giao thoa; 3- Bộ phận nguyên tử hóa mẫu; 4- Bộ đơn sắc và detector; 5- Bộ nắn và khuyếch đại tín hiệu đo AAS.

Nguồn phát phổ liên tục có ưu điểm là dễ chế tạo, rẻ tiền và có độ bền tương đối

cao, vì chỉ cần một đèn đã có thể thực hiện được phép đo AAS đối với nhiều nguyên tố trong một vùng phổ UY hay VIS. Do đó nó rất ưu việt đối với các máy phổ hấp thụ nhiều kênh và xác định đồng thời hay liên tiếp nhiều nguyên tố trong cùng một mẫu phân tích, mà không phải thay đèn HCL cho việc đo phổ mỗi nguyên tố. Với đèn này, vùng tuyến tính rộng, lại không có hiện tượng tự hấp thụ riêng (tự đảo). Song về độ đơn sắc và độ chọn lọc hay độ nhạy, thì nói chung trong nhiều trường hợp còn kém các đèn HCL hay đèn EDL nhưng lại ưu việt và dễ dàng đối với quá trình phân tích tự động hàng loạt trong các máy đo phổ hấp thụ nhiều kênh. Chính vì thế mà trong khoảng năm năm lại đây các loại đèn phổ liên tục đã được phát triển, cải tiến và đã bắt đầu được sử dụng rất nhiều trong phép đo AAS và nhiều hệ thống máy đo phổ hấp thụ với nguồn phát phổ liên tục cũng đã được bán trên thị trường thế giới.

9.1.4 Các loại nguồn đơn sắc khác

Ngoài ba loại nguồn phát bức xạ đơn sắc chủ yếu đã được trình bày ở trên, trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta cũng sử dụng một vài loại nguồn phát tia bức xạ đơn sắc khác nữa như đèn catot rỗng có độ dọi cao, ống phát xạ đặc biệt, tia laze. Nhưng những loại này chỉ chủ yếu dùng trong nghiên cứu lí thuyết vật lí.

9.2 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu

Để nguyên tử hóa mẫu, trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta thường dùng hai kĩ thuật khác nhau. Đó là kĩ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa của đèn khí và kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa. Ứng với hai kĩ thuật nguyên tử hóa đó có hai loại dụng cụ để nguyên tử hóa mẫu.

Kĩ thuật ngọn lửa. Hệ thống nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa gồm hai phần chính:

+ Buồng aerosol hóa (Nebulizer system), tạo thể sợi khí mẫu,

+ Đèn nguyên tử hóa mẫu (burner head).

Khí để tạo ra ngọn lửa nguyên tử hóa mẫu thường hay được dùng là hỗn hợp của 2 chất khí (1 chất oxy hóa và 1 chất cháy), ví dụ như hỗn hợp không khí nén với axetylen hay khí N_2O với khí axetylen. Đôi khi cũng dùng hỗn hợp của khí hydro với axetylen hay không khí và khí propan.

- Hệ thống nguyên tử hóa không ngọn lửa. Hệ thống này gồm ba phần chính là:

+ Cuvet graphit hay thuyền Ta để chứa mẫu, để nguyên tử hóa.

+ Nguồn năng lượng để nung cuvet hay thuyền Ta.

+ Bộ điều khiển để thực hiện việc nguyên tử hóa mẫu theo các giai đoạn của một chương trình phù hợp.

Nguyên lý cấu tạo, quá trình hoạt động của các loại trang bị để nguyên tử hóa mẫu đã được mô tả chi tiết trong chương 8 về kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu.

9.3 Hệ thống đơn sắc và máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Hệ thống đơn sắc chính là hệ thống để thu, phân li, chọn và phát hiện vạch phổ hấp thụ cần phải đo. Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử hệ thống đơn sắc này là một máy quang phổ có độ phân giải tương đối cao có thể là hệ máy một chùm tia hay hệ máy 2 chùm tia. Cấu tạo của nó gồm ba phần chính:

- Hệ chuẩn trực, để chuẩn trực chùm tia sáng vào;
- Hệ thống tán sắc (phân li) để phân li chùm sáng đa sắc thành đơn sắc;
- Hệ buồng tối (buồng ảnh) hội tụ, để hội tụ các tia cùng bước sóng lại.

Đặc trưng cho hệ quang của máy AAS là các thông số.

+ Độ tán sắc góc;

+ Độ tán sắc dài;

+ Độ phân giải (tán sắc);

+ Vùng phổ làm việc của hệ.

Bốn thông số này cũng là các yếu tố để xem xét chất lượng của một máy quang phổ AAS.

Trước hệ chuẩn trực là khe vào của chùm sáng đa sắc và sau hệ buồng ảnh là khe ra của chùm tia đơn sắc cần đo. Hình 3.6 là sơ đồ quang học, nguyên tắc của hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử. Theo sơ đồ này, chùm tia phát xạ cộng hưởng của nguyên tố cần nghiên cứu được phát ra từ đèn catot rỗng sau khi qua môi trường hấp thụ, sẽ được hướng vào khe máy và vào hệ chuẩn trực, rồi vào bộ phận tán sắc, vào hệ hội tụ để chọn 1 tia cần đo. Như vậy chùm sáng đa sắc được chuẩn trực, được phân li và sau đó chỉ một vạch phổ cần đo được chọn và hướng vào khe đo để tác dụng vào nhân quang điện (detector-photomultiveler) để phát hiện và xác định cường độ của vạch phổ hấp thụ đó.

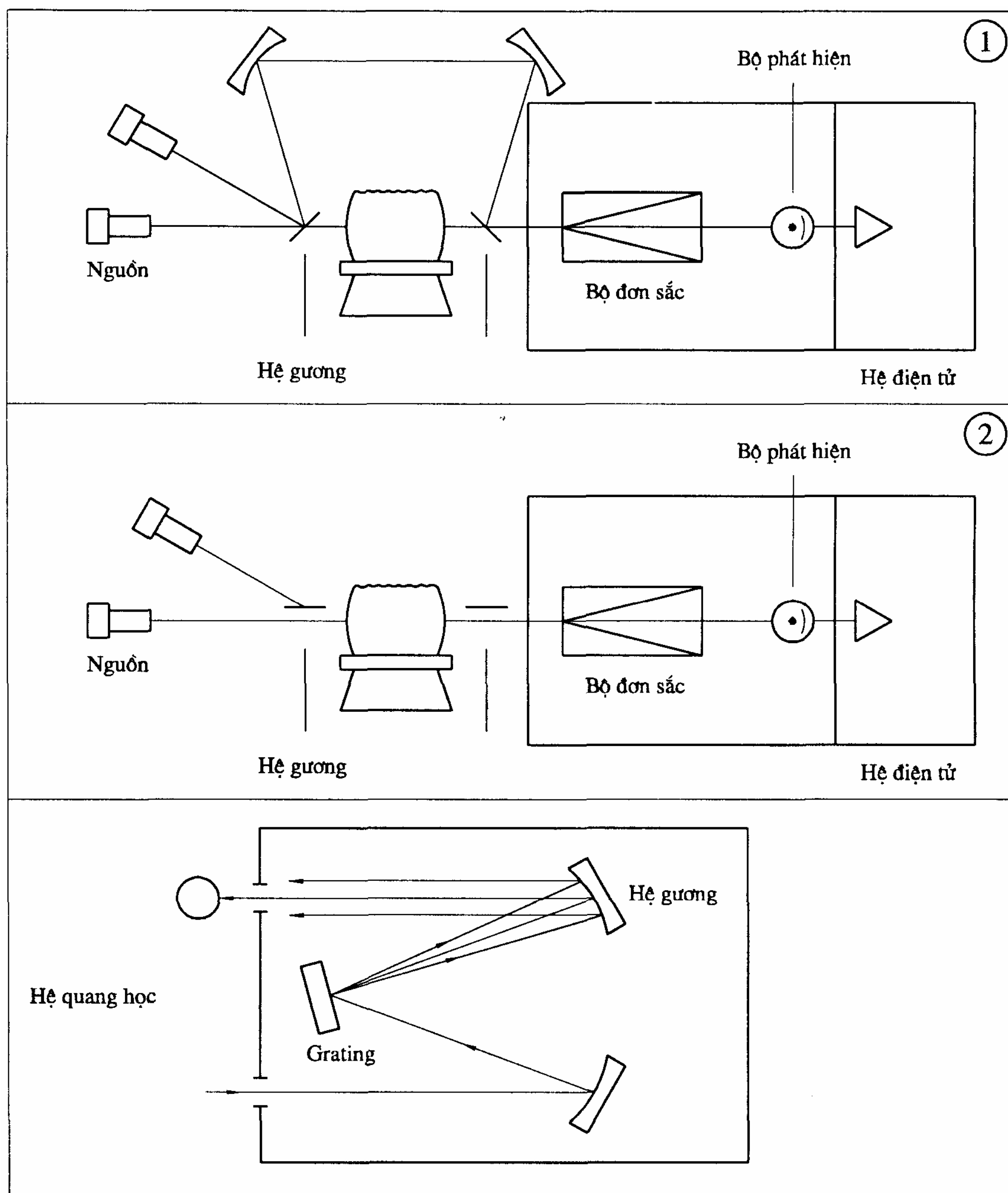
Muốn hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử cho được kết quả tốt thì hệ thống tán sắc phải bảo đảm được một số yêu cầu bắt buộc sau đây:

1. Nó phải có độ tán sắc đủ lớn để có thể tách và cô lập được tốt các vạch phổ cần đo, tránh sự quấy rối, sự chen lấn của các vạch phổ khác ở bên cạnh. Trong các máy hiện nay, bộ phận này thường là một hệ cách tử có hằng số từ 1200 đến 2400 vạch/mm.

2. Phải không gây ra bất kì một hiện tượng sai lệch nào làm mất năng lượng của chùm sáng ở trong máy, như sự hấp thụ, sự tán xạ, sự khuyếch tán của các bộ phận cấu tạo thành máy. Đặc biệt là các hệ thống gương, các thấu kính, khe vào, khe ra của chùm sáng. Các thấu kính phải trong suốt trong vùng phổ làm việc của máy.

3. Khe vào và khe ra của máy phải có độ mở chính xác và phải điều chỉnh được cho phù hợp với từng vạch phổ và có độ lặp lại cao trong mỗi phép đo.

4. Detector để phát hiện cường độ vạch phổ phải có độ nhạy cao. Có như thế mới có thể phát hiện được sự thay đổi nhỏ trong quá trình hấp thụ của vạch phổ của mỗi nguyên tố.Đó là các điều kiện tối thiểu của hệ quang học trong máy phổ hấp thụ nguyên tử. Với sự phát triển của khoa học và kĩ thuật, ngày nay người ta có thể thỏa mãn được tất cả các yêu cầu đó. Chính vì thế hiện nay đã có rất nhiều máy đo phổ hấp thụ nguyên tử có chất lượng cao đã được bán trên thị trường quốc tế. Đó là các máy đo phổ hấp thụ nguyên tử của hãng Perkin Elmer, Varian, Becman, Philips Pye Unicam, Wet Zeiss, Shimadu, Instr, Lad, Alpha,...



Hình 9.6

Sơ đồ quang học của hệ thống máy AAS

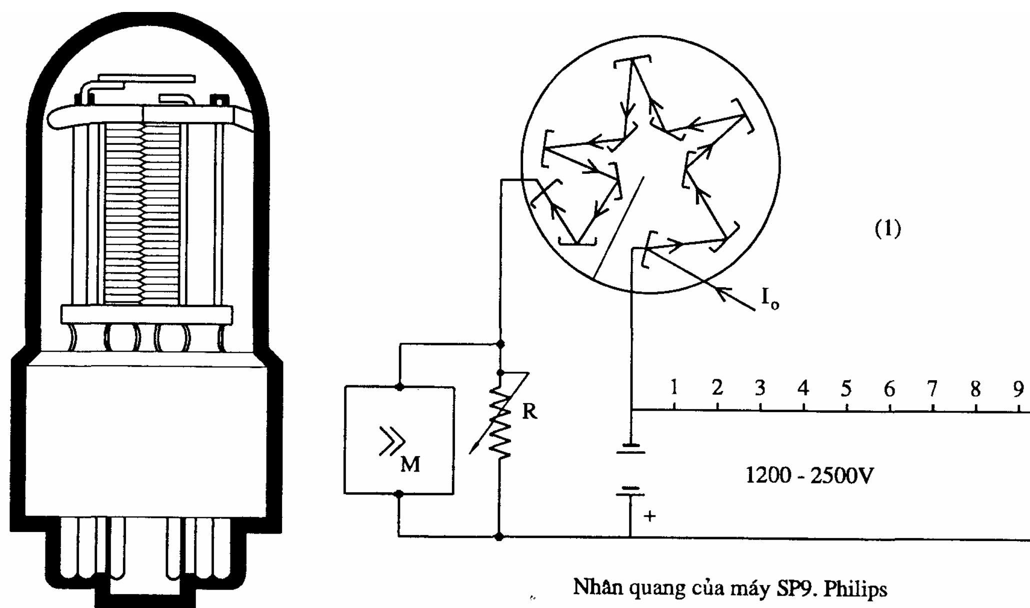
(1)- Loại 1 chùm tia; (2)- Loại 2 chùm tia; Ví dụ về 1 hệ máy AAS của hãng

Perrkin Elmer

9.4 Trang bị phát hiện, Detector, Photomultivlier

Detector là một loại dụng cụ quang học dùng để thu nhận và phát hiện tín hiệu quang học theo hiệu ứng quang điện của nó. Trước đây để thu nhận cường độ của chùm sáng người ta thường dùng kính ảnh hay phim ảnh sau đó là tế bào quang điện. Đó là các dụng cụ cổ điển có độ nhạy kém, nhất là kính ảnh, vì kính ảnh có nhiều nhược điểm, như khó bảo quản, dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm, nhiệt độ, thời tiết. Mặt khác, nó lại là một dụng cụ trung gian để thu nhận chùm sáng và sau đó phải xử lí tiếp mới có được cường độ vạch phổ. Tức là đo độ đen của kính ảnh đã bị chùm sáng tác dụng vào. Với sự phát triển của khoa học và kĩ thuật, ngày nay người ta đã chế tạo ra được nhiều loại detector quang học kiểu ống có thể khuyếch đại tín hiệu đo lên được đến cỡ triệu lần. Đó là các ống nhân quang điện (photomultivler tube). Hình 9.7 là sơ đồ của một nhân quang điện kiểu ống đó.

Nhân quang điện kiểu ống là một loại dụng cụ để thu nhận tín hiệu quang học có tính chất vạn năng, nó có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Nhiều hãng đã chế tạo được các detector loại này. Vùng phổ hoạt động của các detector kiểu ống loại này thường là từ 190 - 900 nm, có khi đến 1100 nm. Tất nhiên là thông số này phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu để chế tạo bản catot của nó.



Hình 9.7

Nguyên tắc cấu tạo của nhân quang điện kiểu ống

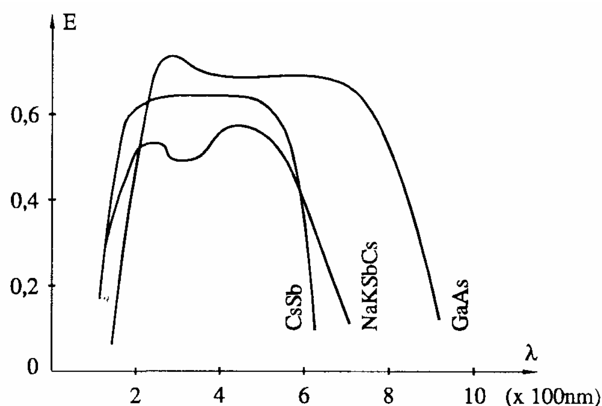
Hệ số khuếch đại của loại detector này thường đến 106, đôi khi có loại đến 107.

Nguyên liệu chế tạo bản catot của các detector kiểu ông là các hợp kim của các kim loại kiềm với Sb, Ga hay As, ví dụ hợp kim Cs-Sb; Ga-As; Na-K-Cs-S (hình 9.8).

9.5 Kĩ thuật đo cường độ vạch phổ hấp thụ

Cường độ của các vạch phổ hấp thụ sau khi được detector phát hiện và khuyếch đại sẽ được đưa sang hệ thống chỉ thị kết quả. Ở đây nó có thể được khuyếch đại tiếp và xử lí để có được cường độ thực của vạch phổ hấp thụ. Đến nay để chỉ thị (biểu thị) cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử, đã có nhiều cách khác nhau từ đơn giản đến tinh vi phức tạp. Sau đây là một vài kĩ thuật đã và đang được sử dụng trên các máy đo phổ hấp thụ có bán trên thị trường quốc tế.

1. Thang đo mật độ quang (thang đo năng lượng hấp thụ của vạch phổ). Đây là một phương pháp đơn giản nhất và được dùng từ khi máy quang phổ hấp thụ nguyên tử mới ra đời. Theo cách này, cường độ của vạch phổ hấp thụ được biểu thị theo thang đo mật độ quang D. Thang đo này được cấu tạo và phân chia theo quy luật của thang logarit của tỷ số giữa cường độ tia sáng đi vào và đi ra khỏi môi trường hấp thụ.



Hình 9.8

Vùng phổ làm việc của nhân quang điện kiểu ống

Như vậy, điểm gốc của thang đo sẽ có mật độ quang D = 0, nghĩa là không có sự hấp thụ. Điểm cuối của thang đo là điểm có độ hấp thụ là 100%, nghĩa là D = 2. Trên tất cả các máy hiện nay đều có thang đo này. Các giá trị D được đọc trực tiếp trên thang đo theo độ lệch của kim điện kế chỉ năng lượng hấp thụ E của vạch phổ.

2. Phương pháp hiện số (digital) chỉ độ hấp thụ của vạch phổ. Đây là một kĩ thuật biểu thị cường độ vạch phổ cũng đang được dùng hiện nay. Các số đo hiện trên màn digital chỉ trực tiếp năng lượng hấp thụ của vạch phổ cần đo. Cũng tương tự như thang đo mật độ quang D, các số đo này cũng tỷ lệ với nồng độ của nguyên tố trong mẫu theo phương trình cơ bản của phép đo AAS. Ngày nay tất cả các máy đo phổ hấp thụ nguyên tử đều có bộ phận chỉ thị cường độ vạch phổ theo nguyên tắc này. Nó có tên là bộ Readout. Bộ Readout của các máy thường có 4 hàng số là từ 0 đến + 9999.

3. Ghi cường độ vạch phổ ở dạng pic. Cường độ của vạch phổ hấp thụ có thể được đưa sang máy ghi (Recorder) để ghi lại dưới dạng các lực. Số đo cường độ vạch phổ lúc này có thể được tính theo chiều cao của lực hay diện tích của lực. Vì trong một giới hạn nhất định nồng độ C của nguyên tố phân tích chúng ta luôn luôn có quan hệ:

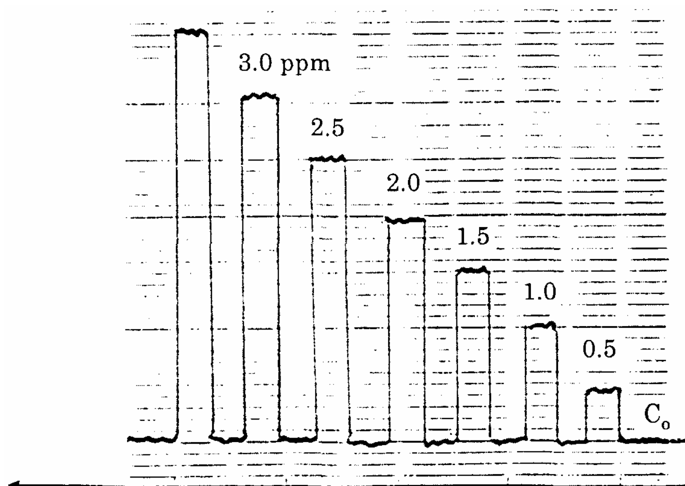
$$H = kC$$

hay là $$S = kC$$

Trong đó H là chiều cao và S là diện tích của lực. Còn k là một hệ số tỉ lệ. Hình 9.9 là một ví dụ về các lực của vạch phổ hấp thụ với các nồng độ khác nhau.

Như vậy, qua việc đo giá trị H hay S chúng ta cũng dựng được đường chuẩn và xác định được nồng độ C_x chưa biết theo một cách phù hợp tương ứng. Các máy đo phổ hấp thụ nguyên tử hiện nay đều có đầu để sang máy tự ghi ở thế đo 0 - 10 mV và đưa ra bộ intergrator từ 0 - 1 V.

4. Phương pháp in trực tiếp giá trị đo bằng máy in (printer). Đây là một kĩ thuật hiện đại, nhanh và tiện lợi. Ở đây các số đo cường độ vạch phổ hấp thụ được in ngay trên băng giấy nhờ máy in (printer) theo từng lần đo và sau đó có giá trị trung bình của n lần đo. Đây là kĩ thuật mới được phát triển. Do đó chỉ những máy đo phổ hấp thụ nguyên tử hiện đại mới có đầu đưa tín hiệu ra để chỉ thị theo cách này. Bảng 9.2 là một ví dụ về cách đo này.



Hình 9.9

Pic cường độ vạch phổ Cu-324,7 nm ở các nồng độ khác nhau

Bảng 9.2

Ví dụ về bảng kết quả đo phổ của mẫu (trích trong Report 09/20 - hãng Philips)

Sample ID	*Cu Abs*	*Cu Conc.*	*Fe Abs*	*Fe Conc.*	*Al Abs*	*Al Conc.*
Saple 1	0.4583	2.9201	0.1523	2.1677	02085	29.6433
Saple 2	0.6738	4.3051	0.2003	2.8481	0 1128	16.0784
Saple 3	0.2856	1.8102	0.3589	5.0961	0 3789	53.7964
Saple 4	0.4126	2.6220	0.4126	5.8566	0 4055	57.5667
Saple 5	0.4933	3.1453	0.1855	2.6383	0 2369	33.6688
Saple 6	0.6337	4.0475	0.3333	4.7333	0 1278	18.2046
Saple 7	0.8568	5.4806	0.3725	5.2889	0 3014	42.8112

5. Microcomputer và màn video. Đây là một kĩ thuật chỉ thị số đo hiện đại nhất hiện nay, nhanh và tiện lợi. Các máy đo phổ hấp thụ nguyên tử hiện nay đều có đầu để ghép với bộ phận này. Microcomputer là trung tnm chỉ huy toàn bộ mọi hoạt động của hệ thống máy AAS, điều khiển màn video chỉ thị các thông số nghiên cứu và các kết quả đo đã được đặt ra theo một chương trình nhất định. Microcomputer nhận số đo từ

detector, nó xử lí theo các yêu cầu đã đặt ra và sau đó chỉ theo một cách nhất định của số đo cường độ vạch phổ, như printer, ghi chiều cao hay diện tích lúc, hoặc hiện số trên màn vi deo. Vì thế đây là kĩ thuật vạn năng nhất.

Trên đây là các phương pháp đang được dùng để chỉ thị cường độ của vạch phổ.

Hiện nay, các hệ thống máy đo phổ hấp thụ nguyên tử bán trên thị trường quốc tế đều có đủ các cách đo cường độ vạch phổ như thế. Song chúng ta có thể sử dụng đồng thời, hay chọn một kĩ thuật nào là tùy thuộc vào mức độ trang bị hiện có của từng phòng thí nghiệm và từng người nghiên cứu có những yêu cầu cần thiết nhất định cho phù hợp. Nhưng muốn có được kết quả đúng đắn và chính xác, ngoài việc có được trang bị hiện đại, còn phải có con người có kiến thức và hiểu biết chính xác về phép đo AAS; Như thế mới làm chủ được trang bị phục vụ cho công việc nghiên cứu của mình.

Chương 10
CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TRONG AAS

10.1 Khái quát chung

Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích trong phép do phổ hấp thụ nguyên tử rất đa dạng và phức tạp, có khi xuất hiện và cũng có khi không xuất hiện, có ảnh hưởng hay không là tùy thuộc vào thành phần của mẫu phân tích và matrix của nó. Nhưng để nghiên cứu một cách toàn diện, chúng ta điểm qua tất cả các yếu tố ảnh hưởng có thể có trong phép đo này. Các yếu tố đó có thể được chia thành 6 nhóm sau:

Nhóm l: Các thông số của hệ máy ảo phổ. Các thông số này cần được khảo sát và chọn cho từng trường hợp cụ thể. Thực hiện công việc này chính là quá trình tối ưu hóa các thông số của máy đo cho một đối tượng phân tích.

Nhóm 2: Các điều kiện nguyên tử hóa mẫu. Các yếu tố này thể hiện rất khác nhau tùy thuộc vào kĩ thuật được chọn để thực hiện quá trình nguyên tử hóa mẫu và nó đã được nghiên cứu kĩ trong chương II.

Nhóm 3: Kĩ thuật và phương pháp được chọn để xử lí mẫu. Trong công việc này nếu làm không cẩn thận sẽ có thể làm mất hay làm nhiễm bẩn thêm nguyên tố phân tích vào mẫu. Do đó kết quả phân tích thu được không đúng với thực tế của mẫu. Vì thế, với mỗi một loại mẫu ta phải nghiên cứu và phải chọn một quy trình xử lí phù hợp nhất, để có được đúng thành phần của mẫu và không làm nhiễm bẩn mẫu. Vấn đề này sẽ được nghiên cứu trong một chương riêng.

Nhóm 4. Các ảnh hưởng về phổ.

Nhóm 5. Các yếu tố ảnh hưởng vật lí.

Nhóm 6. Các yếu tố hóa học.

Trong chương này chúng ta sẽ nghiên cứu kĩ các yếu tố thuộc các nhóm 4, 5 và 6.

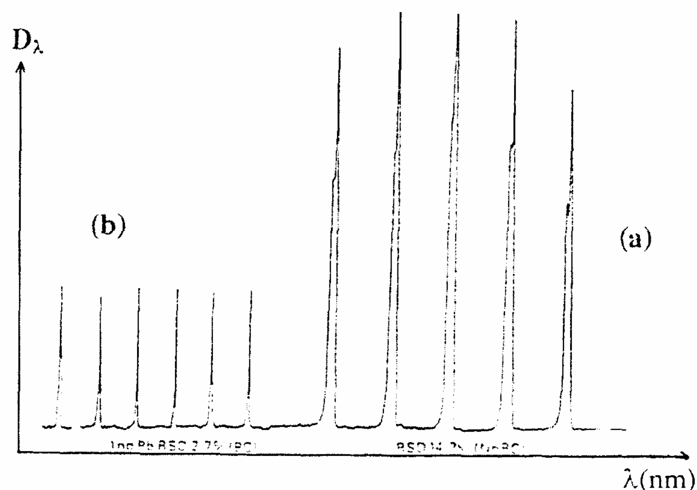
10.2 Một số ảnh hưởng trong phép do AAS

10.2.1 Các yếu tố về phổ

10.2.1.1 Sự hấp thụ nền

Yếu tố này có trường hợp xuất hiện rõ ràng, nhưng trong nhiều trường hợp không xuất hiện. Điều này phụ thuộc vào vạch phổ được chọn để đo nằm trong vùng phổ nào.

Nói chung, trong vùng khả kiến thì yếu tố này thể hiện rõ ràng. Còn trong vùng tử ngoại thì ảnh hưởng này ít xuất hiện, vì phổ nền trong vùng tử ngoại yếu. Hơn nữa, sự hấp thụ nền còn phụ thuộc rất nhiều vào thành phần nền của mẫu phân tích, đặc biệt là matrix của mẫu, nghĩa là nguyên tố cơ sở của mẫu. Ví dụ: Khi xác định Pb trong mẫu sinh học bằng phép đo ngọn lửa thì sự hấp thụ nền là không đáng kể, nhưng khi xác định Pb trong nước biển (nền 2,9% NaCl) thì ảnh hưởng này là vô cùng lớn (hình 10.1).

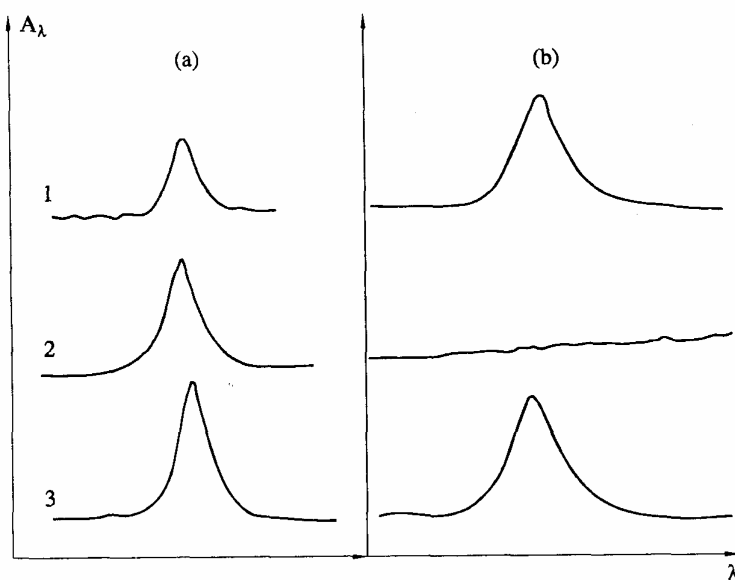


Hình 10.1

Ảnh hưởng của sự hấp thụ nền

Do đó, trong mỗi trường hợp cụ thể phải xem xét để tìm biện pháp loại trừ. Để loại trừ phổ nền, ngày nay người ta lắp thêm vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hệ thống bổ chính nền.

Trong hệ thống này người ta dùng đèn hydro nặng (D_2-lamp) để bổ chính nền trong vùng tử ngoại và dùng đèn W (W-habit lamp) cho vùng khả kiến. Do đó, trong mỗi phép đo để xác định một nguyên tố chúng ta có thể thực hiện bổ chính nền hay không là tùy thuộc vào yếu tố đó có ảnh hưởng hay không. Hơn nữa, ngày nay người ta dùng cả hiệu ứng Zeeman để bô chính nền. Kĩ thuật này không những bổ chính được nền có hiệu quả cao hơn (hình 10.2b), nhất trong các mẫu



Hình 10.2

Đo phổ As - 193,70nm, có bổ chính theo 2 cách

(a): Dùng đèn D_2; (b): Dùng hiệu ứng Zeeman.

1: Chỉ có nguyên tố phân tích 50ppm As; 2: Chỉ có chất nền 50ppm Al.

3: Có cả 2 (50ppm As + 50ppm Al).

nồng độ muối nền lớn, mà còn tăng được độ nhạy của phép đo lên nhiều lần, vì hiệu ứng Zeeman có tác dụng làm tăng cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử của các nguyên tố. Kĩ thuật bổ chính thứ ba là dùng đèn HCL hoạt động ở hai chế độ kế tiếp: chế độ dòng thấp (đo tín hiệu hấp thụ tổng) và chế độ dòng cao (chỉ đo cường độ hấp thụ nền). Hiệu giữa 2 lần đo đó là tín hiệu hấp thụ thực của vạch phổ. Cách bổ chính này tuy có tiện hơn, vì chỉ cần 1 đèn HCL, nhưng đèn HCL lại chóng hỏng, do phải dùng ở chế độ dòng cao liên tục trong quá trình đo phổ.

10.2.1.2 Sự chen lấn của vạch phổ

Yếu tố này thường thấy khi các nguyên tố thứ ba ở trong mẫu phân tích có nồng độ lớn và đó thường là nguyên tố cơ sở của mẫu. Tuy nguyên tố này có các vạch phổ không nhạy, nhưng do nồng độ lớn, nên các vạch này vẫn xuất hiện với độ rộng lớn, nếu nó lại nằm cạnh các vạch phân tích (bảng 10.1a), thì các vạch phổ này sẽ chen lấn các vạch phân tích, làm cho việc đo cường độ vạch phổ phân tích rất khó khăn và thiếu chính xác, nhất là đối với các máy có độ phân giải không cao. Vì thế, trong mỗi mục đích phân tích cụ thể cần phải nghiên cứu và chọn những vạch phân tích phù hợp để loại trừ sự chen lấn của các vạch phổ của nguyên tố khác. Nếu bằng cách này mà không loại trừ được ảnh hưởng đó thì bắt buộc phải tách bỏ bớt nguyên tố có vạch phổ chen lấn ra khỏi mẫu phân tích trong một chừng mực nhất định, để các vạch chen lấn không xuất hiện nữa.

Bảng 10.1a

Sự chen lấn và sự trùng vạch của các nguyên tố

Nguyên tố và vạch phân tích (nm)	Nguyên tố có vạch chen lấn (ppm)	
	Vạch chen lấn	Nồng độ xuất hiện sự chen lấn (ppm)
Al-308,215	V-308,211	800
Cu-324,754	Eu-324,753	254
Fe-271,903	Pt-271,904	0,54
Mn-403,307	Ga-403,298	0,25
Zn-213,856	Fe-213,850	200

10.2.1.3 Sự hấp thụ của các hạt rắn

Trong môi trường hấp thụ, đặc biệt là trong ngọn lửa đèn khí, nhiều khi còn có chứa cả các hạt rắn nhỏ li ti của vật chất mẫu chưa bị hóa hơi và nguyên tử hóa, hay các hạt muội cacbon của nhiên liệu chưa được đốt cháy hoàn toàn. Các hạt loại này thường có thể có ở lớp vỏ của ngọn lửa. Các hạt này hoặc hấp thụ hoặc chắn đường đi của chùm sáng từ đèn HCL chiếu vào môi trường hấp thụ. Yếu tố này được gọi là sự

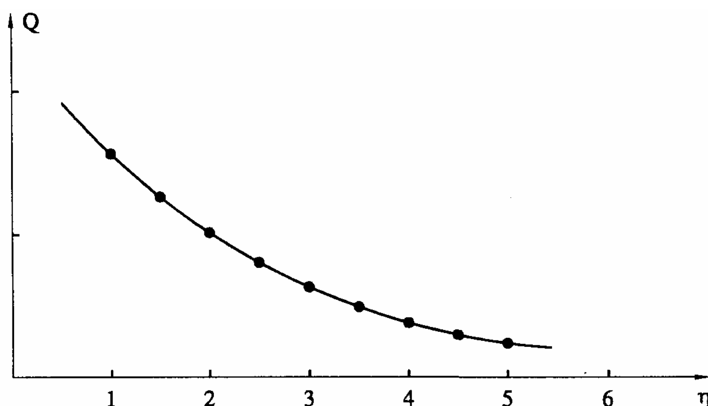
hấp thụ giả, do đó cũng gây ra những sai số cho kết quả đo cường độ vạch phổ thực. Yếu tố này thể hiện rất rõ khi chọn không đúng chiều cao của đèn nguyên tử hóa mẫu và khi hỗn hợp khí cháy không được đốt cháy tốt, hay do thành phần của hỗn hợp khí cháy không được chọn phù hợp (thường là quá dư axetylen).

10.2.2 Các yếu tố vật tí

Thuộc về loại yếu tố vật lí này thường có:

10.2.2.1 Độ nhớt và sức *căng bề mặt của dung dịch mẫu*

Trong phép đo AAS, với kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa, yếu tố này ảnh hưởng nhiều đến tốc độ dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa và hiệu suất aerosol hóa của mẫu và từ đó mà ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nói chung, tốc độ dẫn mẫu tỷ lệ nghịch với độ nhớt của dung dịch mẫu (hình 10.3).



Hình 10.3
Ảnh hưởng của độ nhớt đến tốc độ dẫn mẫu (1cp1g/m.gy)

Chính sự khác nhau về nồng độ axit, loại axit, nồng độ chất nền của mẫu, thành phần của các chất có trong dung dịch mẫu là nguyên nhân gây ra sự khác nhau về độ nhớt của dung dịch mẫu. Vì thế, trong mỗi quá trình phân tích một nguyên tố, nhất thiết phải đảm bảo sao cho mẫu phân tích và các mẫu đầu lập đường chuẩn phải có cùng nồng độ axit, loại axit và thành phần hóa học, vật lí của tất cả các nguyên tố khác, nhất là chất nền của mẫu. Yếu tố này thường thể hiện nhiều trong phép đo F-AAS. Để loại trừ ảnh hưởng này chúng ta có thể dùng các biện pháp sau đây:

+ Đo và xác định theo phương pháp thêm tiêu chuẩn,

+ Pha loãng mẫu bằng một dung môi hay một nền phù hợp,

+ Thêm vào mẫu một chất đệm có nồng độ đủ lớn, để đồng nhất độ nhớt,

+ Dùng bơm để đẩy mẫu với một tốc độ xác định mà chúng ta mong muốn.

10.2.2.2 Hiệu ứng 1ưu lại

Yếu tố này thể hiện rõ ràng đặc biệt trong phép đo phổ hấp thụ không ngọn lửa và càng lớn khi chất phân tích có nồng độ lớn, đồng thời cũng phụ thuộc vào bản chất của các nguyên tố, hợp chất nó tồn tại trong mẫu, cũng như loại cuvet graphit được dùng để nguyên tử hóa mẫu. Nói chung, các nguyên tố khó bay hơi và dễ sinh ra hợp chất bền nhiệt luôn luôn gây ra ảnh hưởng này. Các cuvet được chế tạo từ graphit đã hoạt hóa thường hạn chế được hiệu ứng này. Hơn nữa, bề mặt bên trong của cuvet

cũng là một yếu tố đóng góp vào hiệu ứng này, nghĩa là bề mặt càng mịn thì ảnh hưởng càng nhỏ, bề mặt càng xốp thì ảnh hưởng càng lớn. Do tính chất này mà khi nguyên tử hóa mẫu để đo cường độ vạch phổ thì một lượng nhỏ của nguyên tố phân tích không bị nguyên tử hóa, chúng được lưu lại trên bề mặt cuvet và cứ thế tích tụ lại qua một số lần nguyên tử hóa mẫu. Nhưng đến một lần nào đó thì nó lại bị nguyên tử hóa theo và do đó tạo ra số nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích tăng đột ngột không theo nồng độ của nó trong mẫu, nghĩa là làm tăng cường độ của vạch phổ và dẫn đến làm sai lạc kết quả phân tích. Vì thế cần phải loại trừ ảnh hưởng này. Để loại trừ ảnh hưởng này chúng ta có thể theo các cách sau:

+ Làm sạch cuvet sau mỗi lần nguyên tử hóa mẫu, để làm bay hơi hết các chất còn lại trong cuvet. Tất nhiên phải thực hiện ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nguyên tử hóa nguyên tố phân tích;

+ Dùng các loại cuvet được chế tạo từ các loại graphit đã được hoạt hóa toàn phần, có bề mặt chắc và mịn;

+ Khi phân tích nên đo các mẫu có nồng độ nhỏ trước;

+ Thêm vào mẫu những chất đệm có nồng độ phù hợp;

+ Tráng bề mặt trong của cuvet graphit bằng một lớp các hợp chất bền nhiệt.

Tất nhiên đây chỉ là những nguyên tắc chung. Còn trong thực tế phải tùy từng trường hợp cụ thể mà chọn các biện pháp phù hợp nhất.

10.2.2.3 Sự Ion hóa của chất phân tích

Đây là yếu tố vật lí thứ ba ảnh hưởng đến kết quả phân tích, vì quá trình Ion hóa thường làm giảm số nguyên tử tự do của nguyên tố phân tích trong môi trường hấp thụ tạo ra phổ, do đó làm giảm cường độ vạch phổ hấp thụ, nếu nguyên tố phân tích bị Ion hóa càng nhiều. Nhưng mức độ bị Ion hóa của mỗi nguyên tố là khác nhau, và còn phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường hấp thụ. Trong một điều kiện nhất định, nói chung các nguyên tố có thế Ion hóa càng thấp thì càng bị Ion hóa nhiều. Với một nguyên tố, thì khi nhiệt độ của môi trường hấp thụ càng cao, nguyên tố đó cũng bị Ion hóa nhiều hơn. Bảng 10.1b là một ví dụ về điều này.

Bảng 10.1b

Mức độ Ion hóa của một số nguyên tố

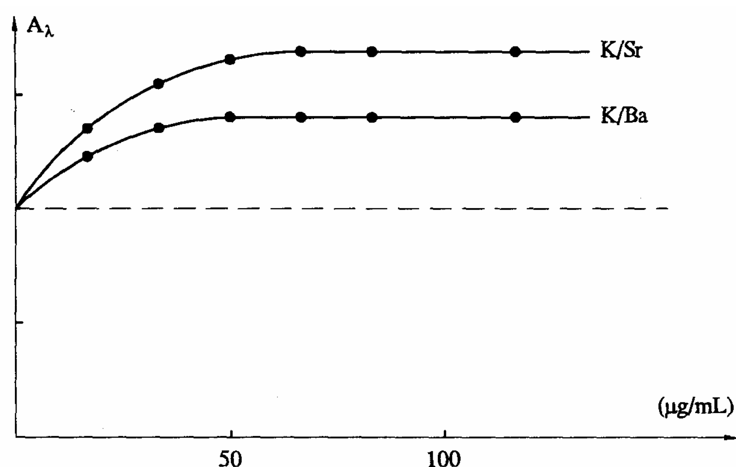
Nguyên tố	Ion hóa (eV)	Số % bị Ion hóa ở nhiệt độ (^oC):		
		20,00	30,00	40,00
Na	5,21	00,30	05,00	26,00
K	4,32	02,10	22,00	82,00
Rb	4,16	09,00	34,00	90,00
Cs	3,87	28,00	70,00	96,00

Ca	6,11	00,20	01,50	17,00
Ba	5,31	01,00	06,00	23,00

Thực tế cho thấy rằng, quá trình Ion hóa thường chỉ có ý nghĩa đối với các kim loại kiềm và sau đó là các kim loại kiềm thổ, còn đối với các nguyên tố khác sự Ion hóa không đáng kể trong môi trường hấp thụ của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (F-AAS hay ETA-AAS). Để loại trừ sự Ion hóa của một nguyên tố phân tích chúng ta có thể dùng các biện phát sau đây:

+ Chọn điều kiện nguyên tử hóa có nhiệt độ thấp phù hợp, mà trong điều kiện đó nguyên tố phân tích hầu như không bị Ion hóa.

+ Thêm vào mẫu phân tích một chất đệm cho sự Ion hóa. Đó là các muối halogen của các kim loại kiềm có thế Ion hóa thấp hơn thế Ion hóa của nguyên tố phân tích với một nồng độ lớn phù hợp. Như vậy trong điều kiện đó nguyên tố phân tích sẽ không bị Ion hóa nữa. Hình 10.4 là một ví dụ về tác dụng của chất đệm KCl và NaCl trong việc loại trừ sự Ion hóa của hai nguyên tố phân tích Ba và Rb. Trong trường hợp này nồng độ của kim loại đệm phải thêm vào tối thiểu là 250 µg/mL thì ảnh hưởng của sự Ion hóa là không còn nữa. Nói chung, khi xác định các nguyên tố kiềm thổ thì người ta thường dùng KCl, khi phân tích các kim loại kiềm người ta thường thêm CsCl vào mẫu phân tích theo trong độ phù hợp (500 - 1000 ppm).



Hình 10.4

Tác dụng của KCl và NaCl trong việc loại trừ sự ion hóa của Ba (10 µg/mL) và Rb (10 µg/mL)

10.2.2.4 Sự phát xạ của nguyên tố phân tích

Yếu tố này xuất hiện thường làm giảm nồng độ của các nguyên tử trung hoà có khả năng hấp thụ bức xạ trong môi trường hấp thụ, do đó cũng làm giảm cường độ của vạch phổ hấp thụ. Nói chung các nguyên tố có thế kích thích phổ phát xạ thấp thường bị ảnh hưởng nhiều. Đồng thời môi trường hấp thụ có nhiệt độ càng cao thì ảnh hưởng này càng lớn (bảng 10.2). Nhưng trong nhiệt độ của phép đo AAS, thì sự kích thích phổ phát xạ thường chỉ xảy ra mạnh chủ yếu đối với các kim loại kiềm và sau đó là các kiềm thổ, vì các nguyên tố này có thế kích thích phổ phát xạ tương đối thấp. Còn các kim loại khác thì sự kích thích phổ phát xạ là không đáng kể (bảng 10.2).

Để loại trừ ảnh hưởng của sự phát xạ của nguyên tố phân tích chúng ta có thể dùng các biện pháp sau đây:

- Chọn nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu thấp phù hợp mà tại nhiệt độ đó sự kích thích phổ phát xạ là không đáng kể hoặc không xẩy ra đối với nguyên tố phân tích.

- Thêm vào mẫu các chất đệm để hạn chế sự phát xạ của nguyên tố phân tích. Đó chính là các muối halogen của các kim loại kiềm, có thế kích thích phổ phát xạ thấp hơn thế kích thích phổ phát xạ của nguyên tố phân tích.

Bảng 10.2

Mức độ bị kích thích phổ phát xạ của các nguyên tố trong các nhiệt độ khác nhau No- Số nguyên tử trung hoà ban đầu; Ni - Số nguyên tử đã bị kích thích phổ phát xạ

Nguyên tố	Thế kích thích (eV)	Tỷ số Ni/No ở nhiệt độ		
		2000^{oC}	3000^{oC}	4000^{oC}
Cs-852,10	1,76	$4,00.10\text{-}^{-4}$	$7,10.10^{-3}$	$3,00.10^{-2}$
Na-589,00	2,12	$1,00.10^{-5}$	$6,00.10^{-4}$	$4,00.10^{-3}$
Ca-422,70	2,95	$1,10.10^{-7}$	$4,10.10^{-5}$	$6,00.10^{-4}$
Zn-213,90	5,86	$7,00.10^{-13}$	$6,00.10^{-8}$	$1,10.10^{-6}$

Trên đây là một số yếu tố vật lí có thể có xuất hiện trong phép đo AAS và có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nhưng mức độ xẩy ra là rất khác nhau trong mỗi trường hợp cụ thể, có khi có, có khi không. Mức độ này xuất hiện lớn hay nhỏ là có phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường hấp thụ, tính chất của nguyên tố phân tích, và thành phần của mẫu phân tích. Do đó cần phải xem xét để tìm biện pháp loại trừ khi chúng xuất hiện.

10.2.3 Các yếu tố hóa học

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử các ảnh hưởng hóa học cũng rất đa dạng và phức tạp, nó xuất hiện cũng rất khác nhau trong mỗi trường hợp cụ thể và cũng nhiều trường hợp không xuất hiện. Các ảnh hưởng hóa học thường có thể dẫn đến kết quả theo bốn hướng sau đây:

- Làm giảm cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích, do sự tạo thành các hợp chất bền nhiệt, khó hóa hơi và khó nguyên tử hóa, ví dụ như ảnh hưởng của các Ion silicat, sunfat, photphat, florua.

- Làm tăng cường độ của vạch phổ, do sự tạo thành các hợp chất dễ hóa hơi và dễ nguyên tử hóa, hay do hạn chế được ảnh hưởng của sự Ion hóa và sự kích thích phổ phát xạ của nguyên tố phân tích. Đó chính là tác dụng của một số hợp chất, chủ yếu là muối halogen của kim loại kiềm và kiềm thổ hay lantanClorua.

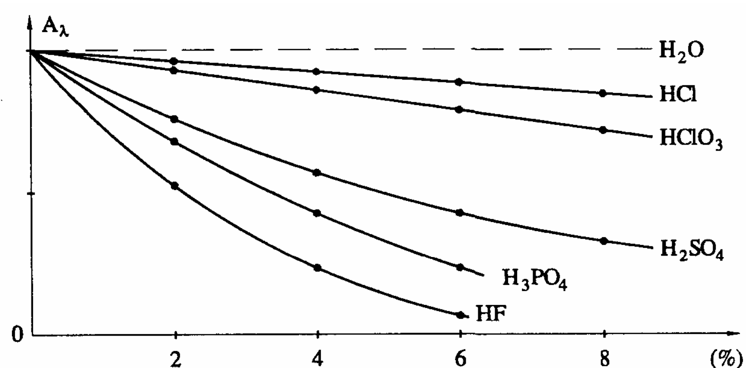
- Sự tăng cường vạch phổ khi nguyên tố phân tích tồn tại trong nền của mẫu là những hợp chất dễ hóa hơi. Lúc đó các chất nền này có tác dụng như là một chất mang cho sự hóa hơi của nguyên tố phân tích và làm cho nó được hóa hơi hiệu suất cao hơn.

- Sự giảm cường độ của vạch phổ khi nguyên tố phân tích tồn tại trong nền của mẫu là những hợp chất bền nhiệt, khó hóa hơi. Lúc này các nguyên tố nền kìm hãm sự

hóa hơi của nguyên tố phân tích. Các chất nền này thường là những hợp chất bền nhiệt của các nguyên tố, như Al, đất hiếm, v.v...

Vì thế việc nghiên cứu các ảnh hưởng hóa học được trình bày trong chương này có tính chất khái quát chung tất cả các loại có thể có để chúng ta lưu ý khi ứng dụng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, với mục đích để biết và loại trừ các ảnh hưởng hóa học nếu chúng xuất hiện. Các yếu tố ảnh hưởng về mặt hóa học có thể được sắp xếp theo các loại sau đây, để dễ xem xét và tìm cách loại trừ:

10.2.3.1 Nồng độ axit và loại axit trong dung dịch mẫu



Hình 10.5

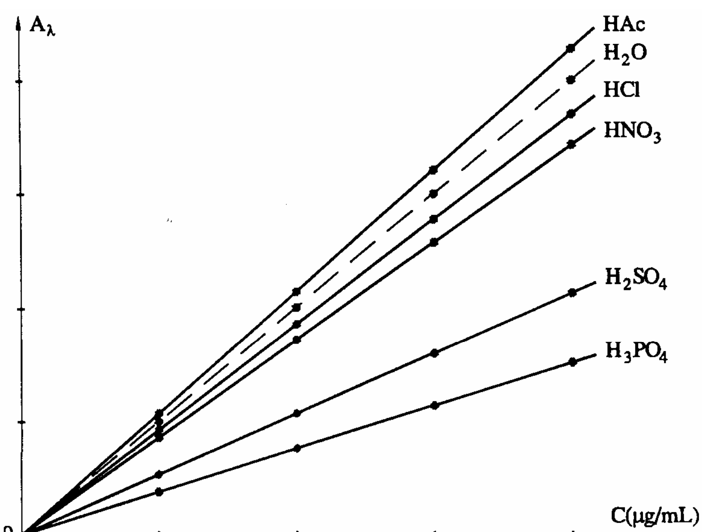
Khái quát về ảnh hưởng của nồng độ axit và loại axit đến cường độ vạch phổ hấp thụ

Nồng độ axit trong dung dịch mẫu luôn luôn có ảnh hưởng đến cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích thông qua tốc độ dẫn mẫu, khả năng hóa hơi và nguyên tử hóa của chất mẫu. ảnh hưởng này thường gắn liền với loại Anion của axit. Nói chung, các axit càng khó bay hơi và bền nhiệt, càng làm giảm nhiều cường độ vạch phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích.

Các axit dễ bay hơi gây ảnh hưởng nhỏ (hình 10.5). Điều này có thể thấy rõ ràng khi xác định Ca lúc đo ở vạch phổ Ca-422,7 nm trong các môi trường của các axit $HClO_4$, CH_3COOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, HF với cùng một nồng độ là 2% (hình 10.6).

Nói chung, các axit làm giảm cường độ vạch phổ theo thứ tự: $HClO_4$ < HCl:

$HNO_3 < H_2SO_4 < HaPO_4 < HF$, nghĩa là axit $HClO_4 <$ HCl và HNO_3 gây ảnh hưởng nhỏ nhất trong vùng nồng độ nhỏ. Chính vì thế trong thực tế phân tích của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) người ta thường dùng môi trường là axit HCl hay HNO_3 1 hay 2%. Vì ở nồng độ như thế ảnh hưởng của hai axit này là không đáng kể (nhỏ hơn 5%).



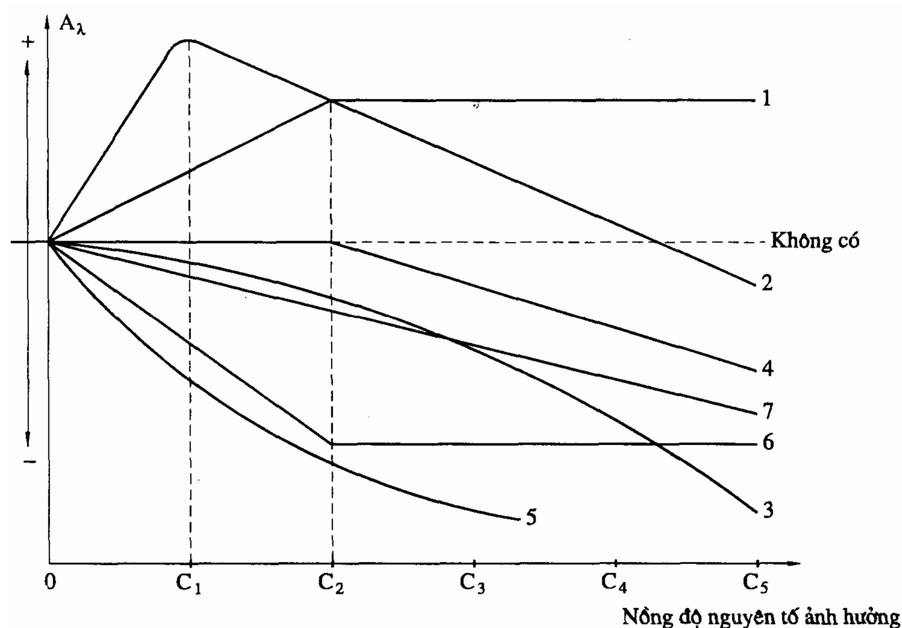
Hình 10.6

Ảnh hưởng của loại axit đến cường độ vạch phổ Ca-422,7nm trong phép đo F-AAS (kh.khí + C_2H_2)

10.2.3.2 Về ảnh hưởng của các Cation có trong mẫu:

Dung dịch mẫu phân tích, ngoài nguyên tố cần xác định, thường còn chứa các nguyên tố khác. Các nguyên tố này tồn tại dưới dạng các Cation hay Anion tan trong dung dịch mẫu. Các Ion này có thể làm tăng, cũng có thể làm giảm, hoặc cũng có thể không gây ảnh hưởng gì đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích. Khi có ảnh hưởng thì mức độ ảnh hưởng của mỗi Ion cũng rất khác nhau trong từng trường hợp cụ thể. Nhưng một cách tổng quát thì chúng ta có thể quy ảnh hưởng của các Cation theo 7 loại như trong hình 10.7 để dễ xem xét.

Như vậy ảnh hưởng của các Cation đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích có thể có hiệu ứng dương, hiệu ứng nm và cũng có thể có hiệu ứng vừa nm vừa dương đối với một Ion, khi nó ở các nồng độ khác nhau.



Hình 10.7

Khái quát về ảnh hưởng của Cation bao gồm 7 loại

Loại 1: Khi C > C_2 không ảnh hưởng; Loại 2: ảnh hường cực đại ở C_1 ; Loại 3: Giảm liên tục theo đường cong lồi; Loại 4: Khi C < C_2 không ảnh hường; Loại 5: Giảm theo đường cong lõm; Loại 6: Khi C > C_2 không ảnh hường nữa; Loại 7: Giảm liên tục tuyến tính, khi C tăng.

- Loại l: Khi nồng độ của Ion gây ảnh hưởng lớn hơn C_2 thì nó không làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích nữa, ảnh hưởng này được sử dụng để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích một nguyên tố, khi thêm vào mẫu nguyên tố ảnh hưởng có nồng độ lớn hơn C_2.

- Loại 2: Tại nồng độ C_1 của nguyên tố gây ảnh hưởng, cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích đạt giá trị cực đại. Vì thế ảnh hưởng này cũng được dùng để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích. Nhưng phải giữ (khống chế) nồng độ của nguyên tố gây ảnh hưởng ở giá trị không đổi C_1.

- Loại 3: Trong trường hợp này cường độ vạch phổ giảm liên tục theo đường cong lồi, khi nồng độ nguyên tố ảnh hưởng tăng dần đều (xem ví dụ đường 5 trong hình 10.8).

- Loại 4: Các Cation chỉ gây ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích khi nồng độ của nó lớn hơn giá trị C_2. Do vậy, nếu nồng độ của các Cation đó ở trong mẫu nhỏ hơn giá trị C_2 thì không phải quan tnm đến tìm biện pháp loại trừ.

- Loại 5: Trong trường hợp này cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích lại bị giảm liên tục theo đường cong lõm, khi nồng độ Cation gây ảnh hưởng trong dung dịch mẫu tăng dần và ở đây nhất thiết phải tìm biện pháp loại trừ ảnh hưởng này (xem ví dụ trong hình 10.10a).

- Loại 6: Khi nồng độ của các Cation khác trong mẫu lớn hơn giá trị C_2 thì chúng không làm thay đổi cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích.

Do đó, nếu không tìm được biện pháp loại trừ phù hợp thì chúng ta thêm vào mẫu Cation gây ảnh hưởng với nồng độ lớn hơn giá trị C_2, để đưa ảnh hưởng giảm thành một giá trị hằng số cho tất cả các mẫu phân tích và mẫu chuẩn. Như thế cũng loại bỏ được ảnh hưởng này. Nhưng tất nhiên là ta đã làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích đi một ít.

- Loại 7: Ở đây các Cation lạ làm giảm liên tục cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích theo chiều tăng dần nồng độ của nó một cách tuyến tính (xem ví dụ trong hình 10.10b, đường số 7).

Do đó cũng cần phải tìm biện pháp phù hợp để loại trừ ảnh hưởng này, hoặc giữ cho các Cation lạ có nồng độ nhất định và không đổi trong tất cả các mẫu chuẩn và các mẫu phân tích.

Ảnh hưởng các Cation trong dung dịch mẫu đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử với kĩ thuật nguyên tử hóa trong ngọn lửa và không ngọn lửa cũng rất khác nhau.

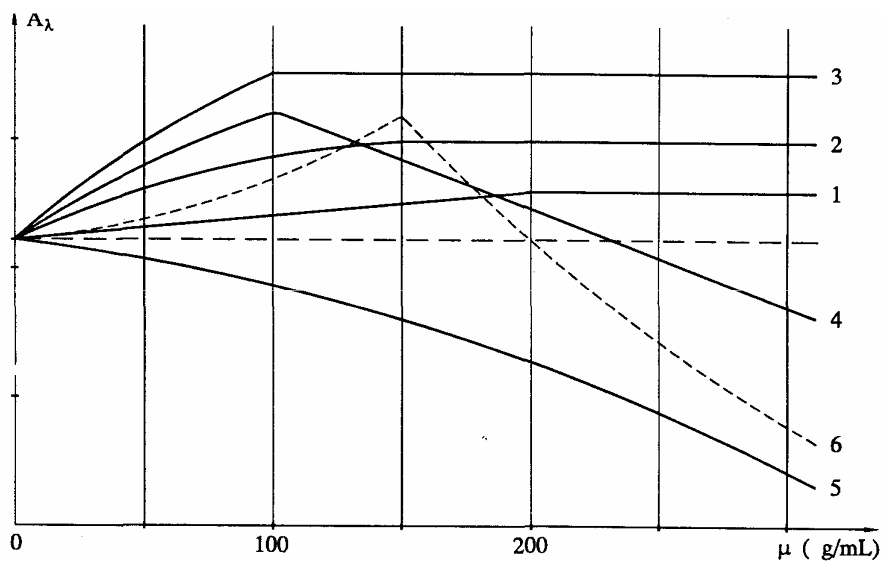
Ví *dụ.* Ion La(III) trong phép đo F-AAS là yếu tố để loại trừ ảnh hưởng của các Ion lạ khi xác định Ca, Mg, Mn, Al, Fe. Nhưng chính La(III) lại là Ion làm giảm cường độ vạch phổ của chính Ca, Mg, Al, Fe rất lớn trong phép đo ETA-AAS. Điều đó có nghĩa là mỗi Cation trong từng trường hợp cụ thể và trong mỗi phép đó lại có tác dụng khác nhau, mà chính nó trong phép đo này thì ảnh hưởng, nhưng trong phép đo khác lại không gây ảnh hưởng.

Để minh hoạ về ảnh hưởng của các Cation là đối với vạch phổ của nguyên tố phân tích chúng ta có thể xem xét một số ví dụ trong các hình từ 10.8 - 10.11.

Hình 10.8 là những ví dụ về các ảnh hưởng các Cation thuộc loại 1, 2 và 3. Các đường 1, 2 và 3 là thuộc loại 1. Đường 4 và 6 thuộc loại 2. Đường 5 là thuộc loại 3. Khi đó các đường trong hình 10.7 là biểu diễn các ảnh hưởng của các Cation thuộc loại 4. Trong hình 10.10b, đường số 1, 2 và 3 mô tả các ảnh hưởng thuộc loại 6. Cuối cùng đường số 5 mô tả các ảnh hưởng thuộc loại thứ 7 như đã trình bày ở trên. Ngược lại với các ảnh hưởng trên, hình 10.9 là mô tả ảnh hưởng tổng hợp của các Ion Mg(II), TI(IV), Al(III), Fe(III), Si, P đến cường độ vạch phổ của nguyên tố Ca 422,7 nm trong phép đo F-AAS với ngọn lửa đèn khí nguyên tử hóa mẫu bao gồm không khí và axetylen, khi không có mặt và có mặt $LaCl_3$ với nồng độ khác nhau.

Ở đây với sự có mặt của LaCla dung dịch mẫu ở nồng độ từ 1 % trở lên thì ảnh hưởng của các Ion lạ đã nêu là hoàn toàn được loại trừ. Vì thế muối LaCla là một chất phụ gia được dùng để loại ảnh hưởng của các Cation và Anion trong phép đo F-AAS với hiệu lực tốt nhất.

Để loại trừ ảnh hưởng của các Cation đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích chúng ta có thể sử dụng một số biện pháp sau đây hoặc riêng biệt, hoặc tổ hợp của chúng với nhau:



Hình 10.8

Ảnh hưởng của các Cation thuộc loại 1, 2 và 3

Đường 1: Na/Rb 780 nm, đèn khí (không khí + C_2H_2);

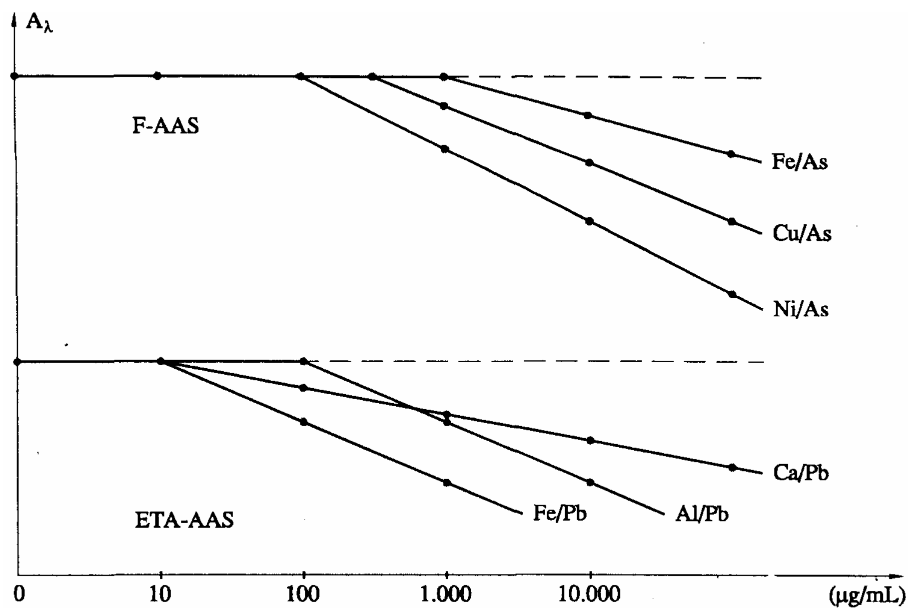
Đường 2: K/Ba 553,6 nm, đèn khí (N_2O + C_2H_2);

Đường 3: K/Sr 460,7 nm, đèn khí (N_2O + C_2H_2);

Đường 4: La/P 213,6 nm, đèn khí (ETA-AAS);

Đường 5: Fe/Ca 422,7 nm, đèn khí (O_2 + C_2H_2);

Đường 6: Sr/Ca 422,7 nm, đèn khí (N_2O + C_2H_2).



Hình 10.9

Ảnh hưởng của các Cation : (thuộc loại 4)

Al, Fe, Ca đến Pb 283,3 nm, ETA-AAS; Cu. Ni, Fe đến As 193,7 nm, F-AAS (kh.khí + C_2H_2).

+ Chọn điều kiện xử lí mẫu phù hợp để loại các nguyên tố ảnh hưởng ra khỏi dung dịch mẫu phân tích để đo phổ.

+ Chọn các thông số của máy đo thích hợp.

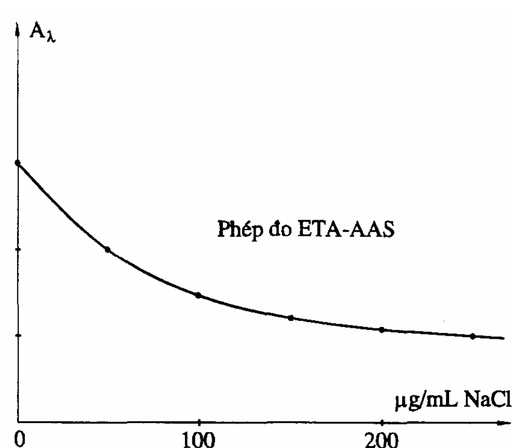
+ Thay đổi hay chọn vạch phổ khác, có thể kém nhạy một chút.

+ Thêm vào mẫu phân tích những chất phụ gia phù hợp để chuyển mẫu sang chất nền khác phù hợp nhằm loại trừ các ảnh hưởng của các Cation, như $LaCl_3$, $SrCl_2$, $AlCl_3$ trong phép đo F-AAS và LiBO2, NH_4NO_3 hay hỗn hợp (LiBO2 và NH_4NO_3) trong phép đo ETA-AAS hay những chất phụ gia khác.

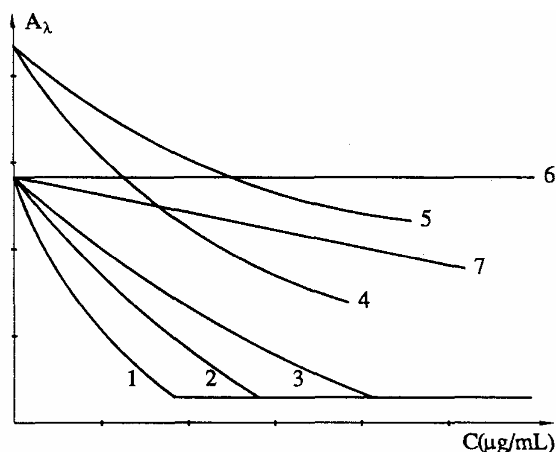
Tất nhiên trong mỗi trường hợp cụ thể cần phải nghiên cứu để chọn được loại chất và nồng độ phù hợp của nó.

+ Chọn các điều kiện nguyên tử hóa mẫu thích hợp và chọn lọc.

+ Với tất cả các biện pháp trên mà không được, thì biện pháp cuối cùng là bắt buộc chúng ta phải tách để loại bỏ các Cation có ảnh hưởng. Tất nhiên biện pháp này rất ít khi phải áp dụng.



Hình 10.10a



Hình 10.10b

Ảnh hưởng của nồng độ NaCl/Pb-217,0 nm ảnh hường của các Cation loại 5, 6, 7

Đường 1: Ti/Ca 422,7 nm, F-AAS (kh. khí + C_2H_2)

Đường 2: Ti/Sr 460.7 nm, F-AAS (-nt-)

Đường 3: Ti/Ba 553,6 nm, F-AAS (-nt-)

Đường 4: Si/ca 422,6 nm. F-AAS (-nt-)

Đường 5: Si/Mg 285,2 nm. F-AAS (-nt-)

Đường 6: Si/Ca,Mg, F-AAS (khi có mặt 1% $LaCl_3$)

Đường 7: Ti/Mg 285,2 nm, F-AAS (kh. khí + C_2H_2)

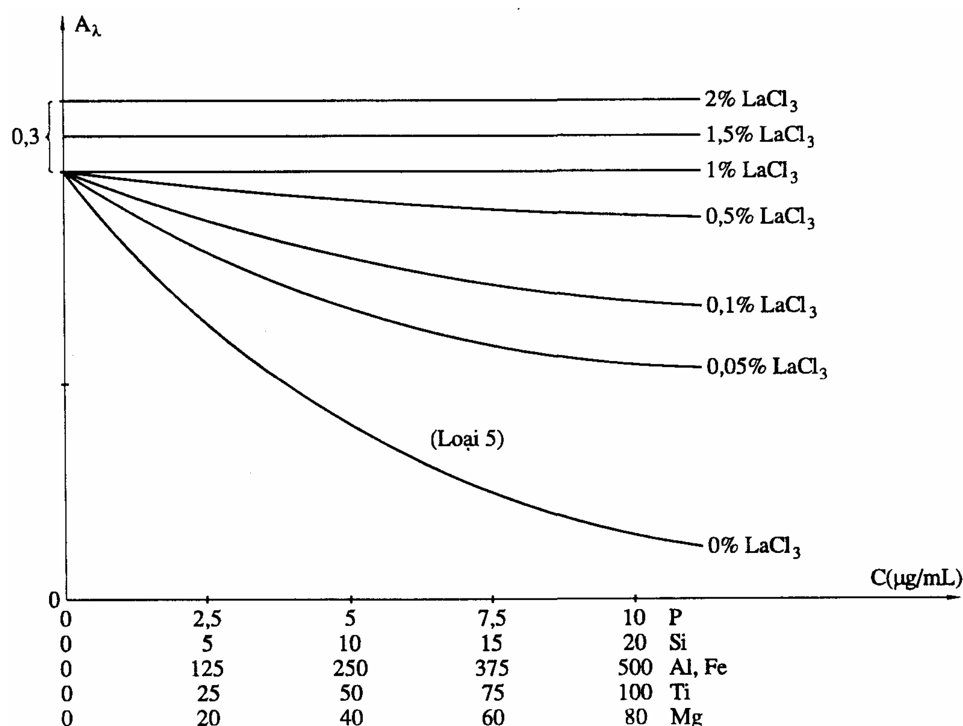
10.2.3.3 Ảnh hưởng của các an Ion có trong mẫu

Cùng với các Cation, các Anion cũng ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích ảnh hưởng này về tính chất tương tự như ảnh hưởng của các loại axit. Nói chung, các Anion của các axit dễ bay hơi thường giảm ít cường độ vạch phổ.

Chỉ riêng có hai Anion ClO_4^- và CH_3COO^- là gây hiệu ứng dương (làm tăng), tức là làm tăng cường độ vạch phổ của nguyên tố phân tích trong một số trường hợp ở một vùng nồng độ nhất định. Các Anion khác thường gây hiệu ứng nm (làm giảm) theo thứ tự $Cl^- < NO_3^- < CO_3^- < SO_4^- < F^- < PO_4^{3-} < SIO_3^{2-}$ *v.v...*Trong đó Anion SIO_3^{2-} có ảnh hưởng lớn nhất, còn ít nhất là Ion Cl. Đồng thời khi nồng độ của các Anion tăng thì tác dụng ảnh hưởng cũng tăng theo (hình 10.5).

Do thực tế đó nên trong mỗi phép đo phải giữ cho nồng độ của các Anion trong mẫu phân tích và mẫu chuẩn là như nhau và ở một giá trị nhất định không đổi.

Mặt khác cũng không nên chọn axit H_2SO_4 làm môi trường của mẫu cho phép đo AAS mà chỉ nên dùng axit HCl hay HNO_3 với nồng độ dưới 2% (hình 10.12).



Hình 10.11

Ảnh hưởng tổ hợp của một số nguyên tố đến Ca 422.7nm trong phép đo F-AAS khi có và không có mặt $LaCl_3$

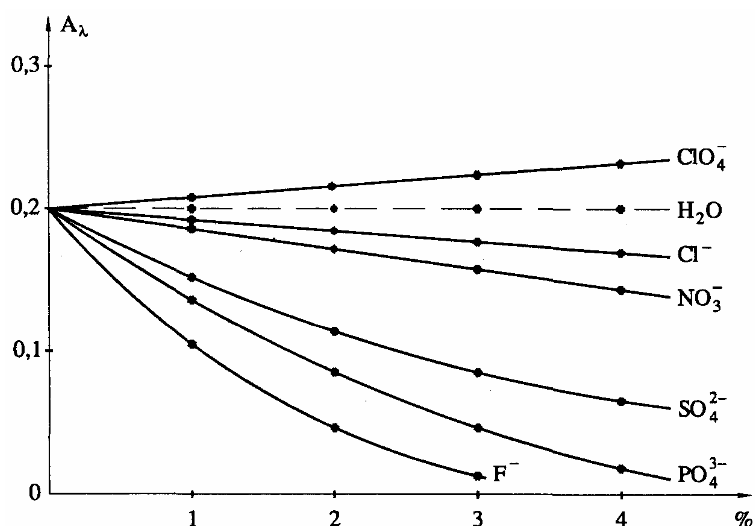
10.2.3.4 Thành phần nền của mẫu

Yếu tố ảnh hưởng này người ta quen gọi là matrix effect. Nhưng không phải lúc nào cũng xuất hiện, mà thường chỉ thấy trong một số trường hợp nhất định. Thông thường đó là những mẫu có chứa các nguyên tố nền ở dưới dạng các hợp chất bền nhiệt, khó bay hơi và khó nguyên tử hóa.

Ví dụ: Khi xác định các tạp chất lượng vết trong các mẫu oxit đất hiếm, oxit kim loại kiềm thổ, oxit nhôm, oxit zircon, các mẫu muối NaCl, thì các nền này sẽ khử cường độ của vạch phổ của nguyên tố phân tích, qua đó làm giảm độ nhạy của phương pháp phân tích.

Trong nhiều trường hợp, yếu tố này làm giảm hàng chục lần, thậm chí có trường hợp hàng trăm lần cường độ của vạch phổ (bảng 10.4). Nguyên nhân chính của ảnh hưởng này là sự tồn tại của các hợp chất bền nhiệt trong môi trường hấp thụ.

Các hợp chất này làm khó khăn, cản trở quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa của các nguyên tố phân tích.



Hình 10.12

Ảnh hưởng của các anion đến cường độ vạch phổ

Bảng 10.4

Ảnh hường của thành phần nền của mẫu phân tích

Chất nền của mẫu	Cường độ vạch phổ ở C=30 ppb phép đo ETA-AAS	
	Mg-202,60 nm	Ca-422,70 nm
1 Dung dịch HCl 1%	0,220	0,250
2. Như 1, thêm 2% $LaCl_3$	0,020	0,025
3. Như 1, thêm 0,5% $LaCl_3$	0,050	0,060
4. Như 2, thêm 1% NH_4NO_3+LiBO2	0,210	0,245

Để loại trừ ảnh hưởng của thành phần nền người ta có thể dùng nhiều biện pháp khác nhau:

1. Tăng nhiệt độ nguyên tử hóa mẫu.

2. Thêm vào mẫu các chất phụ gia có nồng độ phù hợp để ngăn cản sự xuất hiện các hợp chất bền nhiệt.

3. chuyển mẫu sang chất nền khác, đây là 1 biện pháp được dùng khá phổ biến trong phép đo AAS để loại trừ ảnh hưởng của chất nền mẫu.

4. Tách bỏ nguyên tố nền, khi hai biện pháp trên không đạt kết quả. Tất nhiên biện pháp này là hãn hữu.

Trong bốn biện pháp trên, biện pháp thứ nhất cũng chỉ thực hiện được trong những chừng mực nhất định, vì chúng ta không thể tăng nhiệt độ nguyên tử hóa lên cao mãi được, do sự hạn chế của trang thiết bị, bản chất của khí đốt, hơn nữa khi nhiệt độ nguyên tử hóa quá cao thì lại xuất hiện ảnh hưởng của sự tồn hóa và sự phát xạ.

Cho nên biện pháp hai là thông dụng nhất. Các chất phụ gia thường hay được dùng trong phép đo F-AAS là $LaCl_3$, SrCl2, Li_3, KCl, $AlCl_3$, ở đây $LaCl_3$ được sử dụng rộng rãi nhất, các chất còn lại chỉ cho một số trường hợp riêng biệt. Ngược lại, trong phép đo ETA-AAS chất phụ gia được dùng nhiều nhất là $LiBO_2$, NH_4NO_3 hay hỗn hợp của hai chất này trong một nồng độ phù hợp. Điều này chúng ta có thể thấy trong ví dụ của bảng 10.4.

10.2.3.5 Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, đặc biệt là đối với kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa, sự có mặt của dung môi hữu cơ trộn lẫn với nước trong dung dịch mẫu phân tích, hay mẫu phân tích hòa tan trong dung môi hữu cơ thường làm tăng cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử của nhiều nguyên tố lên nhiều lần (bảng 10 5). Đây là một phương pháp để tăng độ nhạy. Vì thế, khi phân tích các nguyên tố có nồng độ rất nhỏ ở sát giới hạn dưới của phép đo, chúng ta có thể thêm vào mẫu phân tích một dung môi hữu cơ có nồng độ phù hợp thì có thể tăng độ nhạy của phương pháp phân tích lên đến hai hay đôi khi đến ba lần so với khi chỉ dùng dung môi nước. Song dung môi hữu cơ thêm vào đó phải trộn đều được với nước và phải có độ tinh khiết cao.

Nếu dung môi không tinh khiết cao thì chúng ta lại làm nhiễm bẩn mẫu phân tích. Hoặc nếu dung môi hữu cơ không tan trong nước thì chúng ta có thể chiết nguyên tố phân tích từ dung môi nước ở dạng hợp chất phức, ví dụ các phức Me-APDC vào trong dung môi hữu cơ, sau đó đo phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích trong dung môi hữu cơ đó

Ví dụ dung môi MIBK (Methyl Izobutyl Ketone) là dung môi hữu cơ điển hình để chiết các phức Me-APDC cho phép đo F-AAS (Me: là các Ion kim loại nặng, APDC là Amonium Pyrolydine Dithio-carbamate. Các phức Me-APDC được chiết tốt vào MIBK, $CHCl_3$, CCl_4 trong môi trường pH từ 2 - 6).

Việc sử dụng dung môi hữu cơ ở đây có hai cách:

- Nếu dung môi hữu cơ tan trong nước thì người ta thêm vào dung dịch mẫu phân tích một nồng độ dung môi hữu cơ thích hợp để tăng độ nhạy của phương pháp phân tích.

- Nếu dung môi hữu cơ không tan trong nước thì người ta chiết chất phân tích ở dạng hợp chất phức của nó với một thuốc thử thích hợp vào dung môi hữu cơ đó. Như thế vừa tăng độ nhạy, vừa loại trừ được các Ion cản trở.

Bảng 10.5

Ảnh hưởng của dung môi hữu cơ đến cường độ vạch phổ

STT	Dung môi hữu cơ thêm vào	Cường độ Cu-324,70
1	Dung dịch HCl 0,1 M	1,000
2	Như 1, thêm 40% CH_3OH	1,670
3	Như 1, thêm 40% C_2H_5OH	1,750
4	Như 1, thêm 40% Axeton	2,000
5	Như 1, thêm 20 % Izobutanol	2,400
6	Như 1, thêm 70 % Axeton	2,500
7	Như 1, thêm 50 % EAK	2,600
8	Như 1,80 % Ethyl Amine Ketone (EAK)	2,800
9	Trong MIBK (Methyl Izobutyl Ketone)	3,000

Chương 11
PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHỔ AAS

11.1 Những vấn đề chung

11.1.1 Phương trình cơ bản của phép đo

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, mối quan hệ giữa cường độ của một vạch phổ hấp thụ của một nguyên tố phân tích và nồng độ của nó trong môi trường hấp thụ cũng tuân theo định luật hấp thụ quang Lamber-Bia. Nghĩa là, nếu chiếu chùm tia sáng đơn sắc cường độ I_o đi qua một môi trường chứa một loại nguyên tử tự do nồng độ N và có bề dầy là L cm, thì mối quan hệ giữa I_o và phần cường độ sáng I_{tq} qua môi trường đó được tính theo công thức:

$$\log\frac{I_o}{I} K'.N.L \qquad (11.1)$$

Ở đây đại lượng $\lg I_o/I$ chính là năng lượng của tia sáng đã bị mất đi do sự hấp thụ của các nguyên tử tự do trong môi trường đó. Như vậy, nó chính là cường độ của vạch phổ hấp thụ và chúng ta có:

$$A_\lambda = k'.N.L \qquad (11.2)$$

Công thức này cho chúng ta biết mối quan hệ giữa cường độ của một vạch phổ hấp thụ và nồng độ của nguyên tố ở trạng thái hơi trong môi trường hấp thụ. Nhưng nó chưa cho biết mối quan hệ giữa cường độ của vạch phổ và nồng độ của nguyên tố ở trong mẫu phân tích. Như vậy, nếu gọi nồng độ của nguyên tố ở trong mẫu phân tích là C thì chúng ta cần phải tìm mối quan hệ giữa C và N và từ đó sẽ suy ra được mối quan hệ giữa C và A. Mà từ nồng độ C trong dung dịch chuyển thành nồng độ N ở trạng thái khí, có được bởi quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích. Nghiên cứu vấn đề này, nhiều kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, mối quan hệ của sự chuyển hóa giữa C và N là rất phức tạp và nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như:

+ Bản chất hóa học của mỗi nguyên tố, trạng thái liên kết,

+ Tính chất của hợp chất mà các nguyên tố đó tồn tại trong mẫu,

+ Thành phần vật lí và hóa học của mẫu phân tích, đặc biệt là chất nền,

+ Các điều kiện để thực hiện quá trình nguyên tử hóa mẫu.

Tuy có phức tạp, nhưng từ những kết quả thực nghiệm và trong một phạm vi nhất

định của nồng độ C của nguyên tố cần nghiên cứu ở trong mẫu phân tích, một cách tổng quát, thì mối quan hệ giữa C và N được xác định theo công thức:

$$N = k.C^b \qquad (11.3)$$

trong đó k là một hằng số thực nghiệm, nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện để hóa hơi và nguyên từ hóa mẫu và không đổi trong những điều kiện nhất định đã được chọn cho một phép đo, đặc biệt là nhiệt độ của môi trường hấp thụ.

Còn b là một hằng số, được gọi là hằng số bản chất, nó phụ thuộc vào nồng độ C, tính chất hấp thụ phổ của mỗi nguyên tố và từng vạch phổ của nguyên tố đó. Hằng số b có giá trị bằng và nhỏ hơn 1 ($0 < b \leq 1$).

Khi nồng Độ C của nguyên tố phân tích nhỏ thì b luôn luôn bằng 1. Khi C tăng thì b nhỏ dần xa giá trị 1, tiến về 0, tất nhiên không bao giờ bằng 0. Như thế, với mỗi một vạch phổ của một nguyên tố phân tích, chúng ta luôn luôn có một giá trị nồng độ C_o, mà với mọi giá trị:

+ $C_x < C_o$ thì b luôn luôn bằng 1, lúc này A phụ thuộc tuyến tính vào C.

+ $C_x > C_o$ thì b nhỏ hơn 1. A phụ thuộc vào C theo công thức (11.4) - không tuyến tính.

Như vậy, từ hai phương trình (11.2) và (11.3) chúng ta có:

$$A_\lambda = K.L.C^b \qquad (11.4)$$

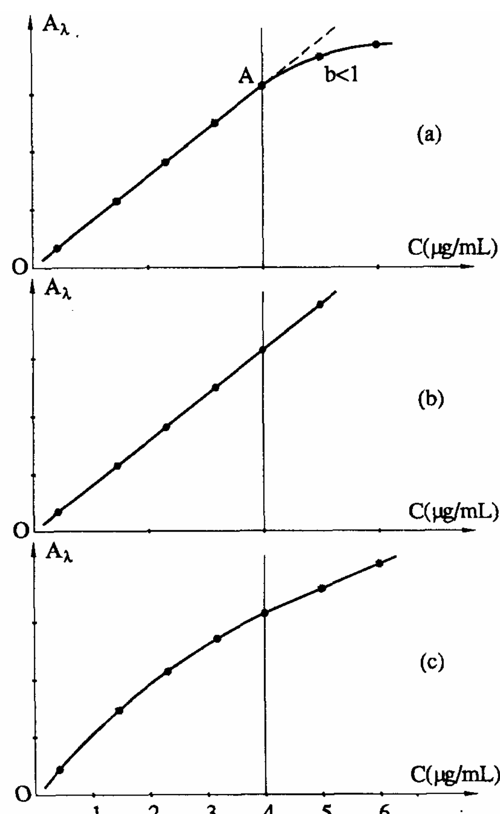
trong đó K = k'.k và được gọi là hằng số thực nghiệm của phép đo AAS. Đồng thời từ công thức (11.4) này chúng ta thấy, cường độ A của một vạch phổ hấp thụ phụ thuộc vào ba đại lượng (thông số K, L và C).

Nhưng trong một phép đo thì K luôn luôn là hằng số, L là chiều dài của ngọn lửa trong phép đo F-AAS hay chiều dài của cuvet graphit trong phép đo ETA-AAS, tức là bề dầy của môi trường hấp thụ và như thế trong một phép đo thì nó cũng không đổi. Do đó A chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ C của nguyên tố cần xác định ở trong mẫu phân tích. Do vậy, một cách tổng quát chúng ta có:

$$A_\lambda = a.C_b \qquad (11.5\ )$$

Đây chính là phương trình cơ sở của phương pháp phân tích định lượng dựa theo việc đo phổ hấp thụ của một nguyên tố để xác định nồng độ (hàm lượng) của nó và mối quan hệ này được minh hoạ trong hình 11.1.

Nếu b bằng 1 thì mối quan hệ giữa A và C là tuyến tính theo phương trình có dạng y = a.x. Khi đó đường biểu diễn mối quan hệ này là một đường thẳng đi qua gốc toạ độ. Nhưng thực nghiệm cho thấy rằng trường hợp này là chỉ có trong một vùng nồng độ nhỏ. Đây là trường hợp lý tưởng, nó chỉ có được đối với một số vạch phổ không nhạy của một vài nguyên tố như Fe, Ni, Si (hình 11.1b). Phổ biến nhất là trường hợp trong hình 11.1a. Đó là trường hợp chung cho hầu hết các vạch phổ hấp thụ của các nguyên tố. Nó gồm một đoạn tuyến tính (b=1) và một đoạn không tuyến tính (b<1). Nói chung trong trường hợp này thường luôn luôn có một đoạn thẳng của đường biểu diễn mối quan hệ giữa A và C ở vùng nồng độ nhỏ của nguyên tố phân tích. Đó là đoạn OA. Với các vạch phổ càng nhạy thì đoạn OA này càng ngắn. Tức là vùng nồng độ ứng với đoạn tuyến tính là hẹp. Vùng nồng độ ứng với đoạn tuyến tính OA được gọi là vùng tuyến tính của phép đo AAS.



Hình 11.1

Mối quan hệ của A với C

(a) Dạng bình thường; (b) Dạng lí tưởng; (c) Dạng đặc biệt

Đối với mỗi nguyên tố và mỗi một vạch phổ thì vùng này là khác nhau rõ ràng (bảng 11.4). Trường hợp thứ ba còn lại (hình 11.1c) là một dạng phức tạp. Trong trường hợp này mối quan hệ giữa A và C là không tuyến tính trong bất kỳ vùng nồng độ nào. Song chỉ rất ít vạch phổ, đặc biệt là các vạch phổ rất nhạy và có khả năng tự đảo lớn mới tuân theo quan hệ này. Trong phân tích, nếu gặp phải trường hợp này cần phải hết sức chú ý khi lập đường chuẩn, nghĩa là phải dùng nhiều mẫu đầu có nồng độ gần nhau để dựng đường chuẩn và chỉ có như thế chúng ta mới xác định được chính xác vị trí của đường chuẩn. Vạch phổ hấp thụ Na-589,00 nm đại diện trường hợp này.

11.1.2 Mẫu chuẩn trong phép đo AAS

Trong phương pháp phân tích định lượng theo phổ hấp thụ nguyên tử, mẫu đầu (mẫu chuẩn) để dựng đường chuẩn cũng bắt buộc phải thỏa mãn một số điều kiện nhất định. Các điều kiện đó là:

1. Các mẫu đầu phải có trạng thái vật lí và hóa học như mẫu phân tích, nghĩa là mẫu phân tích tồn tại ở trạng thái, dung môi, môi trường và dạng liên kết nào thì mẫu đầu cũng phải có tính chất giống như thế. Có như thế mới loại trừ được ảnh hưởng của chất nền, của thành phần của mẫu đến kết quả phân tích.

2. Các mẫu đầu và mẫu phân tích phải được pha chế hay chế luyện, xử tí trong cùng một điều kiện như nhau.

3. Các mẫu đầu phải bền vững theo thời gian, nghĩa là không bị thay đổi thành phần sau khi chế luyện và bảo quản để sử dụng lâu dài, không bị sa lắng, không bị phân hủy để tạo thành các chất khác làm thay đổi thành phần của mẫu đầu. Có như thế mới bảo đảm được thành phần của nó như tính toán pha chế và để sử dụng lâu dài.

4. Nồng độ của các nguyên tố cần phân tích trong các mẫu đầu phải rất chính xác theo yêu cầu của phương pháp phân tích. Đồng thời khoảng nồng độ của một dãy mẫu đầu phải phân bố đều trong vùng tuyến tính hay trong toàn bộ đường chuẩn của phép đo và bao trùm nồng độ của các mẫu phân tích.

Nghĩa là nồng độ các mẫu phân tích phải trong vùng tuyến tính của đường chuẩn. Còn nếu không, chúng ta phải pha loãng mẫu phân tích cho phù hợp.

11.1.3 Biểu diễn nồng độ trong phép đo AAS

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta thường biểu diễn nồng độ của nguyên tố phân tích theo các cách sau đây:

a) Nồng độ phần trăm (%)

Đây là khái niệm thông thường, *nó được biểu thị bằng sô gam của chất phân tích, có trong 100g mẫu đem phân tích.* Nồng độ này được tính theo công thức:

$$C(\%) = \frac{m_x}{m}.100 \qquad (11.6)$$

trong đó m_x là số gam chất phân tích có trong mẫu lấy để phân tích, còn m là số gam mẫu phân tích.

Ví dụ, nếu viết dung dịch NaOH 0,1%, nghĩa là trong 100 gam dung dịch có 0,1 gam NaOH.

b) Nồng độ microgam 1 ml hay microgam li

Loại nồng độ này được được sử dụng phổ biến trong phân tích lượng vết và thường được biểu thị theo hai cách:

1. Số microgam của chất phân tích có trong một lít dung dịch mẫu (µg/mL) hay số microgam chất phân tích có trong một mảnh dung dịch mẫu (µg/mL).

Ví dụ, nếu viết C_{pb} = 1,2 µg/l thì có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch mẫu sẽ có 1,2 microgam của Pb. Hay nếu viết C_{pb}: 1,2 µg/mL thì có nghĩa là trong một minilit dung dịch mẫu sẽ có 1,2 microgam của Pb.

2. Số microgam của chất phân tích có trong một gam mẫu (µg/g), hay số microgam chất phân tích trong 1 kg mẫu (µg/kg). Ví dụ, nếu viết C_{pb} = 2,5 µg/g thì có nghĩa là cứ trong 1 gam mẫu sẽ có 2,5 microgam của Pb.

Bảng 11.1

Mối quan hệ giữa các loại đơn vị nồng độ (d=1)

Đơn vị gốc	Tương đương với (1)			Tương đương với (1)		
1000 ppm	1 mg/mL			10^{-3}g/mL		
1 ppm	1 µg/mL			10^{-6}g/mL		
1 ppb	1 n/mL			10^{-9}g/mL		
1 ppp	1 pg/mL			10^{-12}g/mL		
1 ppf	1 fg/mL			10^{-15}g/mL		
1 ppa	1 ag/mL			10^{-18}g/mL		
Đơn vị gốc	Tương đương với các đơn vị sau					
	g	µg	Ng	ng	pa	fg
1 mg	10^{-3}					
1 µg	10^{-6}	10^{-6}				
1 ng	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}			
1 pa	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}		
1 fg	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	
1 ag	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}	10^{-18}

trong đó: ag- attogram; fg- femtogram;

pa- picogram; ng- nanogram và µg- microgram.

Cũng hoàn toàn tương tự, người ta còn dùng các đơn vị ước số của µg.

Đó là nanogam (ng), picrogam (pa). Do đó cũng có các khái niệm nồng độ ng/L, ng/mL, ng/g, pg/L,pg/mL và pg/g. Các đơn vị µg, ng và pa đều kém nhau 1000 lần và mối tương quan của chúng được chỉ ra trong bảng 11.1.

c) Nồng độ ppm và ước số của nó

Loại nồng độ ppm (part per mill Ion: một phần triệu) thường hay được dùng trong phân tích lượng vết các chất, và cũng được biểu thị theo hai cách, dựa theo mẫu ở dạng lỏng (theo đơn vị ml hay lít), hay dạng rắn, hay bột (theo đơn vị g, hay kg.):

Bảng 11.2

Chuyển đổi giữa các nồng độ

Nồng độ đầu đã có	Chuyển sang nồng độ thứ 2	
	Nồng độ	Hệ số phải nhân vào
mpp	g/L	0,001p
ppm	μg/L	p
ppm	mol/ (m)	0,000.1p.A
ppm	% (trọng lượng)	0,0001
μg/mL	ppm	1/p
μg/mL	% (trọng lượng)	1/10000.p
ppb	ng/mL	P

trong đó:

p: tỷ trọng của dung dịch

A: nguyên tử gam hay phân tử gam của chất phân tích.

- *Với mẫu rắn:* Nếu trong 1 gam mẫu có chứa 10^{-6}g chất phân tích thì giá trị này (10^{-6}g) được gọi là 1ppm. Các ước số của đơn vị ppm là ppb, ppp, ppf và ppa. Các đơn vị này kém nhau 1000 lần (bảng 11.1). Ví dụ: Hàm lượng Cu trong thép là 5 ppm, nghĩa là cứ 1 kg thép thì có 5 mg Cu, hay 1 Tấn thép có 5 gam Cu.

- *Với mẫu lỏng:* Nếu trong 1 mL mẫu có chứa 10^{-5}g chất phân tích và khi tỷ trọng của dung dịch mẫu bằng 1 thì đại lượng 10^{-5}g/mL mẫu cũng được định nghĩa là 1 ppm. Ví dụ: Hàm lượng Fe trong nước là 2 ppm, nghĩa là cứ 1 lít nước thì có 2 mg Fe.

Hai khái niệm này được dùng tương tự như nhau. Khi mẫu phân tích là chất rắn thì người ta thường dùng đơn vị là g(μg/g), kg(mg/kg), hay tấn(g/t); còn khi mẫu là chất lỏng thì dùng đơn vị mẫu là m(μg/mL), Lít(mg/L).

d) *Nồng độ mol/lit* (M)

Khái niệm nồng độ này biểu thị số phân tử gam chất phân tích có trong một lít dung dịch mẫu. Nó là khái niệm thông thường trong hóa phân tích (xem giáo trình Hóa phân tích định lượng cơ sở).

Ví dụ viết NaOH 0,1 M, thì có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch NaOH thì có 0,1 phân tử gam NaOH.

11.1.4 Khái niệm về độ nhạy

Độ nhạy là một đại lượng chỉ ra khả năng của một phương pháp phân tích theo một kĩ thuật đo nào đó được áp dụng cho phương pháp phân tích đó. Phương pháp phân tích có độ nhạy cao tức là nồng độ giới hạn dưới có thể phân tích được là nhỏ. Cũng như các phương pháp phân tích khác, độ nhạy của phương pháp phân tích theo phổ hấp thụ nguyên tử cũng phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, như.:

1. Trước hết phải kể đến các đặc trưng, tính chất của hệ thống máy đo, như hệ quang học, dụng cụ thu nhận và phát hiện tín hiệu cần đo, hệ thống khuếch đại và chỉ thị tín hiệu đo. Đó chính là các đặc trưng kĩ thuật của hệ thống máy quang phổ.

2. Yếu tố thứ hai là các điều kiện và kĩ thuật thực hiện nguyên tử hóa mẫu để đo phổ (đã nghiên cứu kĩ trong chương 2). Vì thế phương pháp nguyên tử hóa trong ngọn lửa có độ nhạy kém phương pháp nguyên tử hóa không ngọn lửa. Bảng 11.3 và bảng 11.4 là những ví dụ về vấn đề này.

3. Yếu tố thứ ba là khả năng và tính chất hấp thụ bức xạ của mỗi vạch phổ, của mỗi nguyên tố. Vạch phổ nào, nguyên tố nào có khả năng hấp thụ càng mạnh thì phép đo theo vạch đó có độ nhạy càng cao. Nghĩa là đối với một nguyên tố các vạch phổ khác nhau cũng sẽ có độ nhạy khác nhau (bảng 11.3, bảng 11.4 và bảng 11.5). Vì thế, khi nói đến độ nhạy của một nguyên tố phân tích là phải gắn liền với những điều kiện phân tích cụ thể nhất định của một phép đo.

Đó là ba yếu tố chính, tất nhiên còn nhiều yếu tố khác cũng ảnh hưởng đến độ nhạy của một phương pháp phân tích, như độ axit của mẫu, nguyên tố cơ sở của mẫu. Vì vậy, nếu làm tốt, nghĩa là tiêu chuẩn hóa được các yếu tố đã nêu, chúng ta sẽ thu được độ nhạy tốt nhất của một phép đo. Như vậy độ nhạy là gì? Về vấn đề này, hiện nay người ta có hai khái niệm.

*1. **Độ nhạy tuyệt đối**.* Trong phép đo AAS, độ nhạy tuyệt đối là *lượng gam (khối lượng nhỏ nhất của nguyên tố cần phân tích phải có trong môi trường hấp thụ để còn thu được cường độ của vạch phổ hấp thụ đã chọn chiếm* 1% *toàn bảng hấp thụ, hay bằng 3 lần tín hiệu nền.* Như vậy, mỗi nguyên tố và mỗi vạch phổ sẽ có độ nhạy tuyệt đối khác nhau (bảng 11.4). Do đó, khi phân tích các nguyên tố có nồng độ nhỏ phải chọn các vạch có độ nhạy cao để đo và ngược lại.

*2. **Độ nhạy tương đối**.* Độ nhạy tương đối *còn được gọi là độ nhạy nồng độ. Độ nhạy này được định nghĩa là nồng* độ *nhỏ nhất của nguyên tố phân tích có trong mẫu để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo một vạch phổ nhất định đã chọn và tín hiệu này phải bằng 1% của băng hấp toàn phần, hay bằng 3 lần dao động của giá trị nền.* Loại độ nhạy này được dùng phổ biến trong phép đo AAS hơn khái niệm về độ nhạy tuyệt đối. Kể cả các phương pháp phân tích khác, thì khái niệm độ nhạy này cũng được dùng phổ biến hơn, vì hàm lượng các chất trong mẫu phân tích hay mẫu chuẩn thường được biểu thị theo nồng độ. Do đó, việc so sánh độ nhạy giữa

các nguyên tố, giữa các vạch phổ với nhau sẽ dễ dàng và thuận tiện hơn. Bảng 11.3 là một vài ví dụ về độ nhạy của một số nguyên tố kim loại theo một vài vạch phổ hấp thụ nguyên tử của nó trong những điều kiện nguyên tử hóa nhất định của ngọn lửa đèn khí. Ở đây các nguyên tố khác nhau, các vạch phổ khác nhau cũng có độ nhạy khác nhau. Nguyên tố nào, vạch phổ nào có khả năng hấp thụ bức xạ mạnh thì phép đo theo vạch đó sẽ có độ nhạy tương đối cao.

Trong hai khái niệm trên, trong phép đo phổ AAS, định nghĩa về độ nhạy tương đối (độ nhạy nồng độ) luôn được dùng phổ biến để so sánh hay đánh giá các phương pháp phân tích cụ thể cho từng đối tượng.

Bảng 11.3

Độ nhạy của một số nguyên tố

Vạch phổ (nm)	Tương đối (μg/l)	Tuyệt đối (pa)
Ag 328,10	0,002	03,5
238,30	0,010	07,5
Al 309,30	0,04	45,0
396,20	0,07	60,0
308,20	0,10	80,0
394,40	1,20	120,0
Cr 357,90	0,05	15,0
359,40	0,10	23,0
425,40	0,20	45,0
Cu 324,80	0,008	27,0
327,40	0,015	54,0
216,50	0,050	162,0
Fe 248,30	0,005	20,0
248,80	0,007	35,0
302,10	0,025	72,0
252,30	0,030	100,0

Bảng 11.4

Độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng xác định của các nguyên tố theo AAS (theo VH_2/2P)

Nguyên tố Vạch đo (nm)	Đèn khí để nguyên tử hóa	Các đặc trưng của AAS		
		Độ nhạy (µg/mL)	Giới hạn phát hiện (µg/mL)	Khoảng xác định (µg/mL)
1	2	3	4	5
Al 309,3	N_2O - C_2H_2	1,0	0,2	2 - 200
Sb 217,6	KK - C_2H_2	0,4	0,1	1 - 60
As 193,7	Ar - H_2	0,5	0,2	1 - 50
As 193,7	KK - C_2H_2	1,2	2,0	10 - 100
Ba 553,6	N_2O. C_2H_2	0,3	0,2	0,6 - 60
Be 234,9	N_2O - C_2H_2	0,02	0,01	0,04 - 4
Bi 223,1	KK - C_2H_2	0,3	0,2	1 - 50
B 249,7	N_2O - C_2H_2	12,0	10,0	25 - 1500
Cd 228,8	KK - C_2H_2	0,01	0,003	0,02- 2
Cs 852,1	KK - C_2H_2	0,1	0,03	0,2 - 10
Ca 422,7	KK - C_2H_2	0,05	0,006	0,1 - 8
Ca 422,7	N_2O - C_2H_2	0,03	0,008	0,05 - 4
Cr 357,9	KK - C_2H_2	0,08	0,02	0,2 - 15
Cr 357,9	N_2O - C_2H_2	0,15	0,15	0,4 - 25
Co 240,7	KK - C_2H_2	0,1	0,02	0,2 - 20
Cu 324,8	KK - C_2H_2	0,04	0,01	0,1 - 10
Ga 287,4	KK - C_2H_2	1,0	0,1	2 - 150
Ge 265,2	N_2O - C_2H_2	1,5	0,4	3 - 200
Au 242,8	KK - C_2H_2	0,2	0,5	0,5 - 20
Hf 307,3	N_2O - C_2H_2	15,0	10,0	30 - 2000
In 303,9	KK - C_2H_2	0,4	0,2	1 - 100
Ir 208,9	KK - C_2H_2	1,0	0,6	2,5 - 200
Ir 208,9	N_2O - C_2H_2	8,0	3,0	20 - 1500
Fe 248,3	KK - C_2H_2	0,1	0,02	0,2 - 20
Pb *2* 1 7,0	KK - C_2H_2	0,15	0,05	0,3 - 25
Pb 283,3	KK - C_2H_2	0,3	0,07	0,75 - 50
Li 670,8	KK - C_2H_2	0,02	0,005	0,05 - 4

Mg 285,2	KK - C_2H_2	0,005	0,001	0,1 - 4
Mn 279,5	KK - C_2H_2	0,03	0,01	0,05 - 5
Hg 253,7	KK - C_2H_2	4,0	0,5	10 - 150
Mo 813,3	KK - C_2H_2	1,9	0,15	4 - 200
Mo 313,3	N_2O - C_2H_2	0,5	0,2	1 - 100
Ni 232,0	KK - C_2H_2	0,07	0,02	0,2 - 15
Ni 341,5	KK - C_2H_2	0,4	0,1	1 - 80
Nb 334,9	N_2O - C_2H_2	25,0	50,0	100 - 4000
Os 290,9	N_2O - C_2H_2	1,5	0,5	2 - 250
Pd 247,6	KK - C_2H_2	0,25	0,1	1 - 40
Pd 247,6	$_2O$ - C_2H_2	2,2	1,0	5 - 200
K 766,6	KK - C_2H_2	0,02	0,01	0,04 - 4
Pt 265,9	KK - C_2H_2	1,5	0,3	5 - 300
Pt 265,9	N_2O - C_2H_2	10,0	8,0	25 - 2000
Rh 343,5	KK - C_2H_2	0,5	0,1	1,100
Rb 780,0	KK - C_2H_2	0,05	0,03	0,1 - 10
Ru 349,9	KK - C_2H_2	1,0	0,3	2 - 150
Se 196,0	Ar - H_2	0,2	0,2	1,20
Se 196,0	KK - C_2H_2	0,5	2,0	2 - 50
Si 251,6	N_2O - C_2H_2	2,0	0,7	4 - 400
Ag 328,1	KK - C_2H_2	0,05	0,006	0,1 - 10
Na 589,0	KK - C_2H_2	0,01	0 004	0,02 - 2
Sr 460,7	N_2O - C_2H_2	0,1	0,02	0,2 - 20
Ta 271,5	N_2O - C_2H_2	12,0	4,0	30 - 2000
Te 214,3	KK - C_2H_2	0,5	0,2	1 - 80
Ti 276,8	KK - C_2H_2	0,4	0,06	1 - 80
Sn 224,6	KK - C_2H_2	0,4	0,1	1 - 60
Sn 224,6	N_2O - C_2H_2	2,4	0,6	5 - 300
Ti 364,3	N_2O - C_2H_2	2,0	0,4	20 -1500
W 255,1	N_2O - C_2H_2	10,0	4,0	300-20000
U 358,5	N_2O - C_2H_2	150,0	80,0	2 - 150
V 318,4	N_2O - C_2H_2	1,0	2,0	0,02 - 2
Zn 213,9	KK - C_2H_2	0,01	0,003	50 - 2000
Zi 360,1	N_2O - C_2H_2	15,0	5,0	4 - 400

11.1.5 Giới hạn phát hiện trong AAS

Bên cạnh khái niệm về độ nhạy người ta còn sử dụng khái niệm về giới hạn phát hiện đối với một nguyên tố khi dùng một vạch phổ để chứng minh nó. Giới hạn phát hiện cũng có hai khái niệm tương tự như độ nhạy. Đó là giới hạn phát hiện tuyệt đối và tương đối.

1. Giới hạn phát hiện tương đối của một nguyên tố theo một vạch phổ nhất định có thể xem là nồng độ nhỏ nhất của nguyên tố đó ở trong mẫu phân tích để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo vạch phổ đó ở trong một điều kiện nhất định đã chọn.

2. Ngược lại giới hạn phát hiện tuyệt đối của một nguyên tố là khối lượng tối thiểu của nguyên tố đó cần có trong môi trường hấp thụ để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó cũng trong một điều kiện nhất định đã chọn. Bảng 11.5 là một vài ví dụ về vấn đề này.

Như vậy, mỗi một nguyên tố và mỗi một vạch phổ cũng có giới hạn phát hiện khác nhau. Trong một nguyên tố, vạch phổ nào có khả năng hấp thụ mạnh sẽ có giới hạn phát hiện ở lượng nhỏ hay nồng độ nhỏ (bảng 11.5).

Nhưng ngoài các yếu tố trên, giới hạn phát hiện một nguyên tố theo phép đo phổ hấp thụ nguyên tử còn phụ thuộc vào:

+ Tính chất, chất lượng và các đặc trưng kĩ thuật của mỗi máy quang phổ của từng hãng sản xuất máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (bảng 11.5a).

+ Các điều kiện thu nhận tín hiệu cường độ vạch phổ. Yếu tố này liên quan đến hệ nhân quang điện và vùng phổ.

Bảng 11.5

Giới hạn Phát hiện của các nguyên tố theo AAS

Nguyên tố	Theo phép đo F - AAS		Theo phép đó ETA - AAS.	
Vạch đo (nm)	Tương đối (µg/mL)	Tuyệt đối (pa)	Tương đối (µg/mL)	Tuyệt đối (pa)
Ag 328,10	0,002	5.000	0,000001	1
Al 309,30	0,02	20.000	0,00002	2
As 193,70	0,15	25.000	0,0001	20
Au 242,80.	0,01	100,000	0,0001	10
Ba 553,50	0,01	20.000	0,0005	50

Be 234,90	0,002	1.000	0,00003	3
Bi 223,10	0,003	500.000	0,0002	20
Ca 422,70	0,003	1.000	0,00001	0
Cd 228,80	0,001	1.000	0,000001 0,00005	1
Mg 285,20	0,003	3.000	0,0001 0,00002	10
Mn 279,50	0,001	2.000	0,00003	2
Mo 313,30	0,01	10.000	0,000001	3
Na 589,00	0,001	5.000	0,0001	0,1
C 357,90	0,001	100	0,00001	1
Cu 324,70	0,002	2.000	0,000002	0,2
Fe 248,30	0,02	200.000	0,00003	3
K 766,50	0,0002	2.000	0,000005	0,3
Pb 217,00	0,01	20.000	0,00002	2
Pt 265,90	0,1	100,000	0,002	200
Sb 217,60	0,04	250.000	0,0001	10
Se 196,00	0,2	50.000	0,0005	50
Sn 235,50	0,02	100.000	0,0001	10
Sr 460,70	0,002	10.000	0,00005	5
Ti 364,30	0,05	100.000	0,002	2000
V 318,50	0,05	20.000	0,001	100

Bảng 11.5a

Giới hạn phát hiện của phép đo ETA - AAS theo các máy khác nhau

Nguyên tố	Giới hạn phát hiện (pa) tuyệt đối			
Vạch đo(nm)	HGA-74	CRA-63	A-3470	IL-355
Ag 328,1	0,1	0,2	-	4,
Al 309,3	2,0	30,0	10,0	90,
Au 242,8	10,0	-	0,6	10,
Cd 288,8	0,1	0,1	-	2,
Co 240,7	5,0	4,0	8,0	40,
Cr 357,9	10,0	2,0	5,0	20,
Cu 324,7	2,0	4,0	10,0	7,
Fe 248,3	3,0	4,0	0,2	100,
Mg 285,2	0,1	0,06	3,0	0,1
Mn 275,9	0,2	0,5	-	5,
Mo 313,3	3,0	13,0	20,0	-
Ni 232,0	10,0	10,0	10,0	200,
Pb 217,0	2,0	3,0	3,0	10,
Pt 265,9	200,0	100,0	-	-
Sn 235,5	100,0	9,0	200,0	100,
V 318,5	-	100,0	400,0	400,
Zn 213,9	0,05	0,08	0,08	1,

Ghi chú: - HGA-74: Máy của hãng Perkin Elmer, CRA-63: Máy của hãng VARIAN,

- A-3470: Máy của hãng Shandon, USA.

- IL-355: Máy của hãng Instrumentat Ion Lao.

11.1.6 Khoảng xác định trong phép đo AAS

Khái niệm này gắn liền với một nguyên tố và một vạch phổ của nguyên tố đó được sử dụng để phân tích nó trong một điều kiện nhất định đã chọn. Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, việc định lượng một nguyên tố dựa vào phương trình cơ bản

$$A_{\lambda.} = K.C^b \qquad (11.7)$$

Như chúng ta đã nghiên cứu ở trên (mục 11.1.1), trong mối quan hệ này A chỉ phụ thuộc tuyến tính vào C khi b = 1, nghĩa là khi nồng độ C rất nhỏ. Khi đó chúng ta có thể viết:

$$A_{\lambda} = K.C \qquad (II.8)$$

Nghĩa là chỉ trong một khoảng nồng độ C nhất định và nhỏ, thì mối quan hệ giữa

A và C là tuyến tính, ứng đúng với phương trình (11.8). Khoảng nồng độ C của nguyên tố phân tích ứng đúng với phương trình (11.8) này được gọi là khoảng xác định (hay là khoảng tuyến tính) của nguyên tố đó theo phương pháp đã nêu. Trong khoảng nồng độ này thì quan hệ giữa A và C có dạng của phương trình toán học y = ax.

Thực nghiệm cho thấy rằng khoảng xác định đối với mỗi nguyên tố là khác nhau, mỗi vạch phổ khác nhau là rất khác nhau (bảng 11.4).

Ngay trong một nguyên tố thì các vạch phổ khác nhau cũng sẽ có khoảng tuyến tính khác nhau (bảng 11.6). Vạch phổ nào có độ hấp thụ càng nhạy thì có khoảng nồng độ tuyến tính càng hẹp và kéo về phía nồng độ nhỏ.

Vì thế khái niệm về khoảng xác định của một nguyên tố trong một phương pháp phân tích gắn liền với một vạch phổ được chọn để đo và các điều kiện thí nghiệm đã được chọn. Bảng 11.6 là một số ví dụ về khoảng xác định của một số nguyên tố theo các vạch phổ của nó trong phép đo AAS.

11.1.7 Bổ chính nền trong phép đo AAS

11.1.7.1 Tại sao phải bổ chính nền

- Phổ hấp thụ của nguyên tử luôn có phổ nền kèm theo. Nghĩa là tại vị trí vạch phổ cũng có cường độ nền cộng thêm vào. Trong phân tích nồng độ nhỏ (mức độ ppm hay ppb) thì phần của phổ nền cũng khá lớn, phổ nền này là:

+ Phổ liên tục, che vạch phổ AAS chính cần đo,

+ Tăng dần từ sóng ngắn sang sóng dài,

+ Cường độ phổ nền từ 0 đến 1,7 aufs, có khi đến 2,0 aufs.

- Vì thế phải loại trừ, nhất là khi đo nồng độ nhỏ trong vùng VIS.

11.1.7.2 Các phương pháp bổ chính nền

Hiện nay có 4 phương pháp để bổ chính (loại trừ) phổ nền:

1. Phương pháp 2 vạch phổ.

2. Phương pháp dùng nguồn sáng liên tục để bổ chính.

3. Phương pháp dựa theo hiệu ứng Zeeman.

4. Phương pháp dùng nguồn đơn sắc hoạt động theo 2 chế độ dòng.

Hiện nay các máy AAS bán trên thị trường thường thiết kế dùng 2 phương pháp để bổ chính nền. Đó là phương pháp 2 và 3. Người mua tùy yếu cầu mà chọn loại nào cho thích hợp. Sau đây là nguyên tắc của mỗi phương pháp bổ chính nền (BC).

1. Phương pháp 2 vạch phổ

- Nguyên tắc:

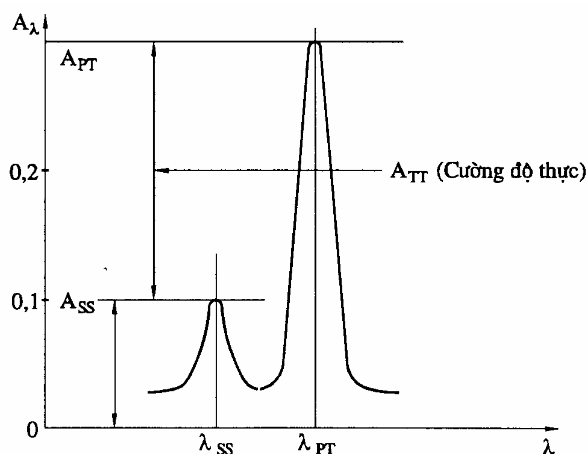
Chọn 2 vạch phổ để đo, là:

+ 1 vạch của nguyên tố phân tích (gọi là vạch PT- λ_{PT}) ta có A_{PT}

+ và 1 vạch của nguyên tố so sánh (vạch so sánh- λ_{SS}) ta có Ass

+ Cường độ thực sẽ được tính như sau (hình 11.2):

$$A_{th} = (A_{PT} - A_{SS})$$



Hình 11.2

Bổ chính nền theo phương pháp 2 vạch phổ

- Điều kiện:

+ Cường độ của A_{SS} nằm trong vùng tuyến tính, nhưng phải nhỏ.

+ Nồng độ của chất so sánh phải nhỏ và không đổi trong mọi mẫu.

+ Vạch so sánh phải gần vạch PT, phải cách nhau ít hơn 10 nm.

+ Vạch λ_{SS} phải gọn, và rõ ràng.

- Ưu và nhược điểm:

+ Đơn giản, không cần trang bị BC.

+ Bổ chính triệt để.

+ Nhưng lại làm giảm mất độ nhạy.

2. Phương pháp dùng nguồn sáng liên tục

- Nguyên tắc:

+ Vì phổ nền là liên tục,

+ Nên dùng phổ liên tục để BC.

+ Nguồn sáng liên tục được dùng:

Đèn HQ Hydro (D2-lamp) cho vùng tử ngoại (UY:190-360nm), Đèn W-Halid cho vùng khả kiến (VIS: 380-1000 nm).

- Cách đo phổ:

+ Phải đo cường độ của vạch phổ phân tích 2 lần.

+ Trước tiên đo cường độ tổng A_{tot} (khi D_2-lamp không hoạt động), Đo nền A_n, khi D_2-lamp hoạt động (đèn HCL không hoạt động).

Như vậy cường độ thực sẽ là: $A_m = (A_{tot} - A_n)$

- Điều kiện:

+ Có trang bị BC hệ đèn D_2-Lamp (UY) và đèn W-Halid (VIS),

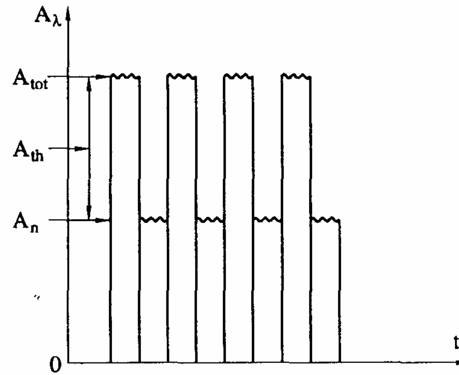
+ Có mạch điện tử BC (BC'-Modul).

- Ưu và nhược điểm:

+ Trang bị BC không đắt,

+ Dễ thực hiện,

+ Bổ chính không triệt để, chỉ được khi nền nhỏ hơn 1,3 aufs.



Hình 11.3

Ví dụ BC theo phương pháp dùng nguồn liên tục

3. Phương pháp dựa theo hiệu ứng Zeeman - Nguyên tắc:

+ Khi có hiệu ứng Zeeman, vạch phổ của nguyên tố PT bị phân thành 2,4,... nhánh đối xứng qua tnm vạch (vị trí λ_o), còn tại vị trí tnm vạch chỉ là nền của phổ liên tục (hình 11.4).

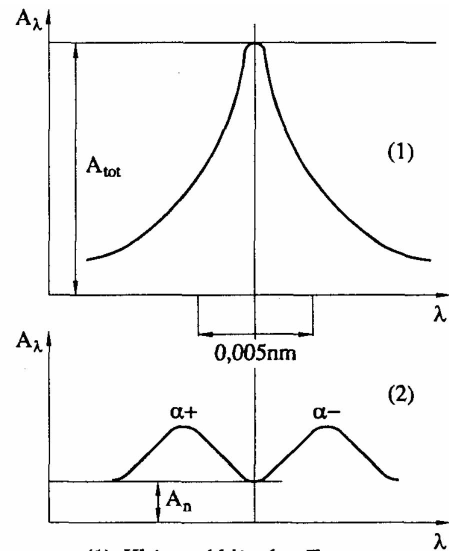
+ Như vậy nếu đo phổ khi có và không có hiệu ứng Zeeman thì ta khử bỏ được phổ nền liên tục.

- Điều kiện:

+ Có hệ thống điện tử điều khiển BC (BC- Modul),

+ Có trang bị nguồn cấp hiệu ứng Zeeman.

- Cách đo:



Hình 11.4

Bổ chính nền theo hiệu ứng Zeeman

Để BC nền ta đo phổ của vạch phân tích tại 2 thời điểm:

+ Đo cường độ tổng A_{tot}, khi không có hiệu ứng Zeeman,

+ Sau đó đo cường độ nền A_n, khi có hiệu ứng Zeeman.

Như vậy cường độ thực của vạch phổ A_{th} là:

$$A_{th} = (A_{tot} - A_n)$$

- Ưu điểm và nhược điểm:

+ Dễ thực hiện, nhanh

+ Bổ chính triệt để, đến hết được 2 aufs cường độ nền.

+ Thêm bộ phận trang bị BC hơi đắt tiền:

4. Phương pháp dùng nguồn đơn sắc hoạt động 2 chế độ dòng

- Nguyên tắc:

Dựa theo hiện tượng tự đảo của vạch phổ cộng hưởng (vạch nhạy) của nguyên tố ở cường độ đèn HCL rất lớn. Lúc này vạch phổ bị chẻ đôi, phần tnm vạch phổ chỉ còn nền.

Như vậy nếu ta đo cường độ lúc đầu ở cường độ đèn HCL bình thường ta sẽ được A_{tot}, sau đó cho đèn HCL lên cường độ cao (100-150 bình thường) và đo thì ta chỉ được cường độ phổ nền. Như vậy cường độ thực của vạch phổ A_{th} là:

$$A_{th} = (A_{tot} - A_n)$$

Hiệu ứng này do Smith Hieftje (Hà Lan) phát hiện. Nên phương pháp này gọi là phương pháp BC Smith Hieftie.

- Điều kiện:

+ Có mạch BC theo nguyên.lý Smith Hieftje.

+ Có đèn HCL hoạt động được ở dòng rất cao.

- Cách đo phổ:

+ Trước tiên đo cường độ hấp thụ, khi HCL ở dòng bình thường,

+ Đo cường độ hấp thụ, dòng cao của đèn HCL,

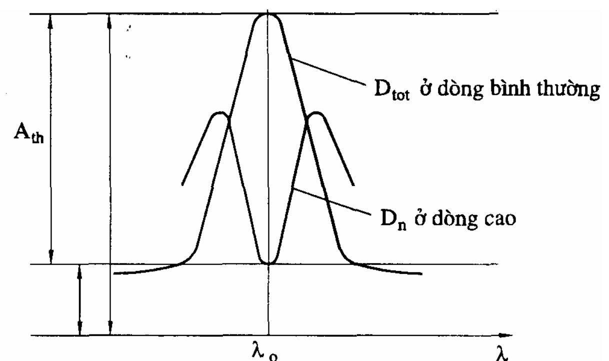
+ Sau lấy hiệu số 2 lần đo, ta được cường độ thực.

- Ưu và nhược điểm:

+ Phương pháp này BC triệt để.

+ Đèn HCL dòng khá cao là rất đắt (gấp 3 lần đèn HCL thường).

+ Đèn HCL hoạt động được ở dòng rất cao, rất chóng hỏng.



Hình 11.5

BC nền theo phương pháp Smith Hieftje

Bảng 11.6

Vùng tuyến tính của phép đo

Nguyên tố vạch (nm)	Độ nhạy (μg/mL)	Vùng tuyến tính (μg/mL)
Al 309,3	0,2	0,5 - 15,
396,2	0,5	1 - 20,
237,3	1,2	2 - 30,
257,4	2,5	4, - 50,
Ba 553,6	0,08	0,1 - 10,
455,4	0,1	0,5 - 15,
350,1	48,0	50 - 500,
Cr 357,9	0,03	0,1 - 10,
359,4	0,06	0,2 - 15,
425,4	0,3	1 - 25,
429,0	0,6	1,2 - 30,
Fe 248,3	0,05	0,1 - 10,
252,3	0,15	0 3 - 15,
271,9	0,25	0,5 - 25,
372,0	0,5	0,8 - 30,
Mg 279,5	0,02	0,1 - 6,
279,8	0,04	0,2 - 8,
280,1	0,1	0 4 - 15,
403,1	0,3	0,5 - 20,
Ni 230,0	0,04	0,1 - 10,
331,1	0,1	0,2 - 16,
234,6	0,25	0,5 - 25,
341,5	0,3	0,6 - 30,
Cu 324,7	0,01	0,1 - 5,
327,4	0,02	0,3 - 8,
217,9	0,5	0,8 - 20,
216,5	0,7	1 - 25,
Si 251,6	0,06	0,2 - 12,
250,7	1,2	2 - 25,
288,2	8,0	10 - 80,

11.1.8 Tối ưu hóa các điều kiện cho phép đo AAS

Muốn xác định một nguyên tố theo một kĩ thuật đo nào đó, chúng ta cần phải có một quy trình phân tích cụ thể theo kĩ thuật đó. Nghĩa là phải có một phương pháp phân tích ổn định. Có như thế chúng ta mới thu được kết quả chính xác. Muốn thế, những người làm phân tích trước hết phải tiến hành những nghiên cứu, thí nghiệm để tối ưu hóa các điều kiện phân tích và xây dựng một quy trình phân tích cụ thể theo kĩ thuật mà mình định áp dụng cho mục đích của mình đã đặt ra. Công việc này bao gồm những vấn đề sau đây cần được giải quyết:

11.1.8.1 Chọn các thông số của máy đo phổ

Các thông số của hệ máy đo phổ AAS thường bao gồm các yếu tố.

1. *Vạch phổ đo.* Vạch phổ được chọn để xác định nguyên tố mình mong muốn.

Vạch phổ này phải thỏa mãn điều kiện:

+ Không bị các vạch khác quấy rối, chen lấn gây nhiễu hay trùng lặp.

+ Phải rõ ràng và nét, có độ dài sóng chính xác.

+ Cường độ vạch phổ hấp thụ A phải phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C trong một vùng nồng độ nhất định.

+ Vạch phổ phải nằm trên một nền không quá tối.

Tất nhiên khi cần xác định các nồng độ rất nhỏ thì phải chọn vạch phổ có độ nhạy cao và ngược lại, khi xác định các nồng độ không nhỏ thì cần chọn các vạch kém nhạy hơn.

2. *Cường độ dòng làm việc của đèn HCL.* Cường độ dòng điện làm việc của đèn catot rỗng (HCL), nói chung nên chọn cường độ dòng nằm trong vùng từ 60% đến 85% so với cường độ cực đại ghi trên đèn HCL. Khi cần độ nhạy cao thì chọn cận dưới, còn khi cần ổn định cao thì chọn ở cận trên.

3. *Khe đo của máy quang phổ.* Khe đo (khe vào và khe ra của chùm tia) có ảnh hưởng đến độ nhạy và vùng tuyến tính của phép đo. Nói chung nhiều máy quang phổ hấp thụ thường có khe đo thay đổi được theo các giá trị từ 0,2 đến 10 nm theo 5 hay 4 bậc. Ví dụ 0,2; 0,4; 0,8; 1; 2 và 10 nm. Nhưng đối với nhiều vạch phổ thì khe đo phù hợp là nằm trong vùng từ 0,2 đến 1 nm. Do đó cần phải chọn chỉ một giá trị phù hợp nhất cho phép đo định lượng một nguyên tố theo vạch phổ đã được chọn, làm sao chỉ cho vừa đủ vạch phổ cần đo vào khe đo là tốt nhất.

4. *Burner Head Hight.* Chiều cao đèn nguyên tử hóa mẫu, nếu chọn không đúng ra sẽ không những thu được độ nhạy kém và tín hiệu đo không ổn định, mà đồng thời lại bị nhiều yếu tố ảnh hưởng.

5.*Thời gian đo.* Thòi gian đo, số lần đo cường độ vạch phổ. Yếu tố này phụ thuộc vào đặc trưng kĩ thuật của từng máy quang phổ và tùy thuộc vào kĩ thuật nguyên tử

hóa mẫu. Với phép đo F-AAS thì đó là thời gian thu được tín hiệu hấp thụ ổn định, với phép đo ETA-AAS thì đó lại là thời gian nguyên tử hóa mẫu (xem chương 8).

6. *Lượng mẫu.* Đó là tốc độ dẫn mẫu, lượng mẫu bơm vào.

7.*Vùng tuyên tính* của vạch phổ được chọn để định lượng. Yếu tố này cũng cần được xác định chính xác cho từng vạch phổ chọn để định lượng nguyên tố phân tích. Có như thế mới có thể chuẩn bị một dẫy mẫu chuẩn phù hợp cho phép đo của mình. Vì các kết quả thu được nằm trong vùng tuyến tính của vạch phổ bao giờ cũng có độ chính xác cao.

8. *Phương tiện để chỉ thị kết quả đo.* Nó có thể là máy tự ghi lúc cường độ vạch phổ, máy hiện số digital, máy printer hay máy tính chỉ trực tiếp hàm lượng (nồng độ) của nguyên tố phân tích. Tất nhiên chọn phương tiện nào là tùy thuộc vào trang bị mà mình hiện có và là phù hợp nhất đối với mình trong điều kiện thực tế đó.

9. *Bổ chính nền khi đo.* Yếu tố này có thực hiện hay không là phụ thuộc vào vạch phổ được chọn để đo. Nếu nền của phổ có ảnh hưởng thì phải thực hiện phép đo có bổ chính nền để loại trừ ảnh hưởng đó và ngược lại, nếu không ảnh hưởng thì không cần thiết. Trong phép đo ETA-AAS thì yếu tố này rất quan trọng, nó ảnh hưởng rất lớn đến kết quả phân tích. Do đó cần phải hết sức cẩn thận trong mỗi trường hợp cụ thể của mỗi loại mẫu phân tích. Vì nền của mẫu là một nguyên nhân gây ra ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

10. *Hệ nhân quang điện nhận tín hiệu AAS.* Yếu tố cuối cùng trong vấn đề này là thế làm việc của nhân quang điện. Yếu tố này là thang năng lượng hấp thụ của phép đo AAS. Trên các máy thang này được chia thành 100 đơn vị.

Trong đó vùng từ 70 đến 100 là vùng làm việc phù hợp của thế nuôi nhân quang điện cho các máy đo phổ hấp thụ nguyên tử và vùng này được đánh dấu mầu xanh hay mầu đen. Trong các phép đo phải điều chỉnh núm GAIN để kim chỉ thang năng lượng nằm trong vùng này và phải giữ ở một giá trị đã chọn trong suốt quá trình đo định lượng một nguyên tố.

11.1.8.2 Các điều kiện nguyên tử hóa mẫu

Vấn đề này tùy thuộc vào kĩ thuật được chọn để nguyên tử hóa mẫu. Nó đã được nghiên cứu kĩ trong chương II. Do đó ở đây nêu lại một số điều cần chú ý. Cụ thể là:

1. *Với phép đo F-AAS.* Cần phải chọn các thông số sau đây:

- Nhiệt độ ngọn lửa, tức là chọn thành phần khí cháy để tạo ra ngọn lửa có nhiệt độ phù hợp.

+ Chiều cao của đèn nguyên tử hóa mẫu (burner head).

+ Tốc độ khí mang và tốc độ dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa.

+ Bề dầy của lớp hấp thụ, tức góc nghiêng đèn nguyên tử hóa mẫu (burner head).

2. *Với phép đó ETA-AAS.* Bao gồm những điều kiện:

- Thời gian, nhiệt độ của các giai đoạn sấy mẫu, tro hóa, luyện mẫu và thời gian nguyên tử hóa để đo cường độ vạch phổ.

+ Khí môi trường cho quá trình nguyên tử hóa mẫu.

+ Công suất đốt nóng cuvet graphit để nguyên tử hóa mẫu.

+ Làm sạch cuvet graphit.

+ Lượng mẫu đưa vào cuvet để nguyên tử hóa đo phổ.

11.1.8.3 Các yếu tố ảnh hưởng

Trong một phép đo cụ thể các yếu tố ảnh hưởng cần phải xem xét là:

Các ảnh hưởng về phổ.

- Các ảnh hưởng về vật lí.

- Các ảnh hưởng hóa học của các Cation và Anion có tượng mẫu.

- Ảnh hưởng của thành phần nền của mẫu.

Các yếu tố này đã được đề cập kĩ trong chương 10. Tất nhiên các yếu tố này cũng chỉ có trong một số trường hợp nhất định và nhiều trường hợp là không có. Nhưng cũng cần phải biết chính xác để khi nó xuất hiện thì tìm biện pháp loại trừ phù hợp.

11.1.8.4 Chọn quy trình xử lí mẫu phù hợp

Xử lí mẫu là công việc đầu tiên của người làm phân tích. Nếu xử lí mẫu không tốt thì tất nhiên sẽ được kết quả phân tích sai, hoặc nhỏ (làm mất), hoặc lớn (làm nhiễm bẩn thêm).

Trong phân tích lượng vết (vi lượng), giai đoạn xử lí mẫu là cực kỳ quan trọng đối với cả quá trình phân tích. Vì trong giai đoạn này chúng ta có thể làm mất hay làm nhiễm bẩn thêm nguyên tố cần xác định có khi đến hàng chục, thậm chí có khi đến hàng trăm lần nếu chọn quy trình xử lí mẫu sai và các động tác trong quá trình xử lí mẫu thực hiện không cẩn thận.

Các nguồn gây sai trong quá trình xử lí mẫu có thể là:

+ Môi trường làm việc không đủ độ sạch yêu cầu.

+ Dung môi, hóa chất (axit) dùng để xử lí mẫu không đủ tinh khiết.

+ Dụng cụ đựng, chứa mẫu khi xử lí không tốt, không sạch.

+ Nước cất không đủ tinh khiết.

Phương pháp chọn để xử lí mẫu không tách chiết được tốt nhất nguyên tố cần phân tích vào dung dịch để phân tích.

- Các chất chuẩn không đạt yêu cầu cao.

Đó là các vấn đề cần được chú ý trong mỗi trường hợp cụ thể. Các vấn đề này sẽ

được trao đổi chi tiết trong một xemina riêng.

11.1.8.5 Phương pháp chuẩn hóa để định lượng

Ngoài 4 yếu tố trên, nhưng nếu phương pháp chuẩn hóa được chọn để định lượng không phù hợp thì cũng chưa thu được kết quả chính xác và phù hợp với thực tế. Vấn đề này tùy thuộc vào bản chất và thành phần vật lí hóa học của mẫu phân tích.

Vì thế phải tùy theo từng trường hợp cụ thể mà chọn phương pháp đường chuẩn hay phương pháp thêm tiêu chuẩn để xác định nồng độ của nguyên tố phân tích trong một đối tượng mẫu nhất định.

Trên đây là tóm tắt các vấn đề cần thiết trong quá trình tối ưu hóa các điều kiện thí nghiệm để chọn ra các điều kiện phù hợp để xây dựng một phương pháp theo một kĩ thuật đo nhất định.

Nghĩa là muốn đề xuất một phương pháp phân tích thì phải trả lời được những vấn đề đó một cách chính xác và rõ ràng.

Đó chính là công việc nghiên cứu xây dựng quy trình của các nhà phân tích. Còn khi đã có một quy trình phân tích ổn định rồi thì bất kỳ kỹ thuật viên phân tích nào cũng có thể tiến hành phân tích được.

11.2 Các phương pháp phân tích cụ thể

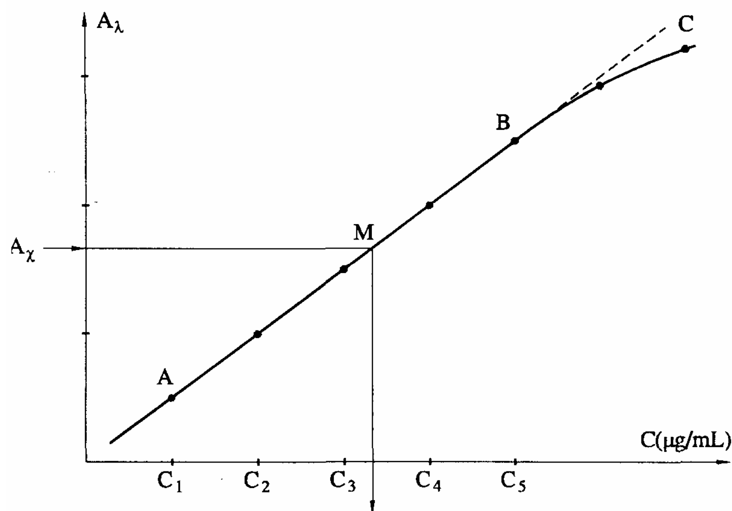
Để xác định nồng độ (hàm lượng) của một nguyên tố trong mẫu phân tích theo phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta thường thực hiện theo các phương pháp sau đây, dựa theo phương trình định lượng cơ bản của phép đo này qua việc đo cường độ của vạch phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích và xác định (hay phát hiện) nồng độ của chất phân tích trong mẫu đo phổ theo một trong các phương pháp chuẩn hóa sau:

1. Phương pháp đường chuẩn;
2. Phương pháp thêm tiêu chuẩn;
3. Phương pháp đồ thị không đổi;
4. Phương pháp dùng 1 mẫu chuẩn.

11.2.1 Phương pháp đồ thị chuẩn (đường chuẩn)

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp ba mẫu đầu. Vì nguyên tắc của phương pháp này là người ta dựa vào phương trình cơ bản của phép đo A - K.C và một dẫy mẫu đầu (ít nhất là ba mẫu đầu) để dựng một đường chuẩn và sau đó nhờ đường chuẩn này và giá trị A_x để xác định nồng độ C_x của nguyên tố cần phân tích trong mẫu đo phổ, rồi từ đó tính được nồng độ của nó trong mẫu phân tích.

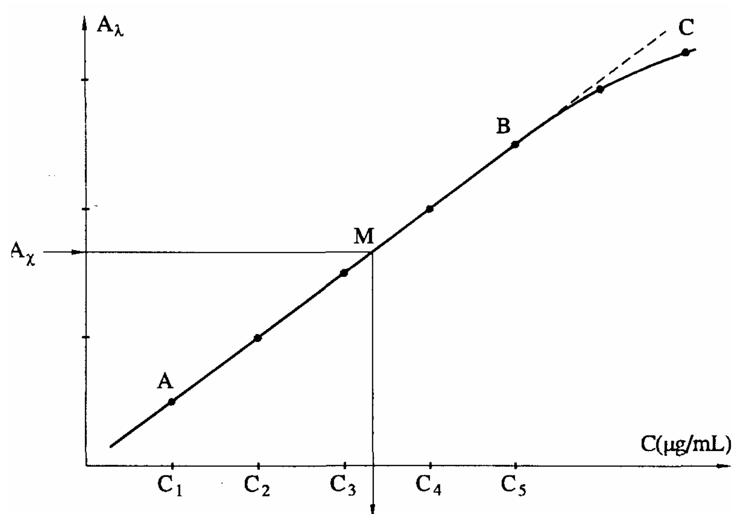
Do đó trước hết người ta phải chuẩn bị một dẫy mẫu đầu, dẫy mẫu chuẩn (thông thường là 5 mẫu đầu) và các mẫu phân tích trong cùng một điều kiện. Ví dụ các mẫu đầu có nồng độ của nguyên tố X cần xác định là C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 và mẫu phân tích là C_{x1}, C_{x2},... Sau đó chọn các điều kiện phù hợp và đo cường độ của một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích trong tất cả các mẫu đầu và mẫu phân tích đã được chuẩn bị ở trên.



Hình 11.6

Đồ thị chuẩn của phương pháp đường chuẩn

Ví dụ ta thu được các giá trị cường độ tương ứng với các nồng độ đó là A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 và A_{x1}, A_{x2} v.v... Bây giờ trên hệ tọa độ A - C theo các điểm có tọa độ (C_1A_1), (C_2A_2), (C_3A_3), (C_4A_4), (C_5A_5) ta sẽ dùng được một đường biểu thị mối quan hệ A - C. Đó chính là đường chuẩn của phương pháp này (hình 11.6).



Hình 11.6

Đồ thị chuẩn của phương pháp đường chuẩn

Tiếp đó nhờ đường chuẩn này và các giá trị A_x chúng ta dễ dàng xác định được nồng độ C_x. Công việc cụ thể là đem các giá trị A_x đặt lên trục tung A của hệ tọa độ, từ đó kẻ đường song song với trục hoành C, đường này sẽ cắt đường chuẩn tại điểm M, từ điểm M ta hạ đường vuông góc với trục hoành và nó cắt trục hoành tại điểm C_x, C_x đây chính là nồng độ phải tìm (hình 11.6).

Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện và rất thích hợp với. mục đích phân tích hàng loạt mẫu của cùng một nguyên tố, như trong kiểm tra chất lượng thành phẩm, kiểm tra nguyên liệu sản xuất. Vì mỗi khi dựng một đường chuẩn chúng ta có thể xác

định được nồng độ của một nguyên tố trong hàng trăm mẫu phân tích. Đó là ưu điểm của phương pháp này. Song trong nhiều trường hợp chúng ta không thể chuẩn bị được một dẫy mẫu đầu thỏa mãn các điều kiện đã quy định cho phương pháp này (đã trình bày trong mục 11.1.2) nên không xác định được chính xác vị trí của đường chuẩn và như thế tất nhiên kết quả phân tích sẽ mắc sai số lớn. Nghĩa là khi mẫu phân tích có thành phần phức tạp và chúng ta chưa biết chính xác thì không thể chuẩn bị được một dẫy mẫu đầu đúng đắn nên sẽ bị ảnh hưởng của nền, của thành phần của mẫu. Đó chính là nhược điểm của phương pháp này. Trong những trường hợp như thế, tốt nhất là dùng phương pháp thêm tiêu chuẩn để xác định nồng độ của nguyên tố phân tích trong mẫu, hay biến đổi của mẫu sang nền tự tạo phù hợp cho cả mẫu đầu và các mẫu phân tích.

11.2.2 Phương pháp thêm tiêu chuẩn

Trong thực tế phân tích, đặc biệt là xác định lượng vết các kim loại, khi gặp phải các đối tượng phân tích có thành phần phức tạp và không thể chuẩn bị được một dẫy mẫu đầu (mẫu chuẩn) phù hợp về thành phần với mẫu phân tích, thì tốt nhất là dùng phương pháp thêm tiêu chuẩn. Chỉ như thế mới loại trừ được yếu tố ảnh hưởng về thành phần của mẫu (matrix effect).

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một dẫy mẫu đầu, bằng cách lấy một lượng mẫu phân tích nhất định và gia thêm vào đó những lượng nhất định của nguyên tố cần xác định theo từng bậc nồng độ (theo cấp số cộng). Ví dụ lượng thêm vào là ΔC_1, ΔC_2, ΔC_3, ΔC_4, như thế chúng ta sẽ có một dẫy mẫu chuẩn như trong bảng sau, trong đó C_x là nồng độ (hàm lượng) của nguyên tố cần xác định trong mẫu phân tích.

Bảng dãy chuẩn của phương pháp thêm tiêu chuẩn.

	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Lượng mẫu phân tích	C_x	C_x	C_x	C_x	C_x	C_x
Lượng thêm vào	0	ΔC_1	ΔC_2	ΔC_3	ΔC_4	ΔC_5
Chất khác	Các chất khác là như nhau					
A_λ đo được	A_o	A_l	A_2	A_3	A_4	A_5

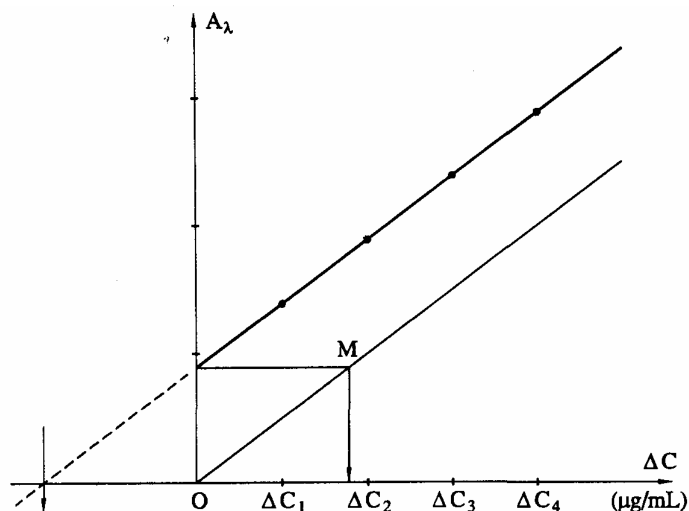
Tiếp đó cũng chọn các điều kiện thí nghiệm phù hợp và một vạch phổ của nguyên tố phân tích, tiến hành ghi cường độ hấp thụ của vạch phổ đó theo tất cả dẫy mẫu đầu. Ví dụ chúng ta thu được các giá trị tương ứng là A_o, A_l,A_2, A_3, và A_4.. Bây giờ từ các giá trị cường độ này và ứng với các nồng độ thêm vào của nguyên tố phân tích chúng ta dựng một đường chuẩn theo hệ tọa độ A - ΔC. Đó chính là đường chuẩn của phương pháp thêm (hình 11.7). Đường chuẩn này cắt trục tung A tại điểm có tọa

độ (A_o, O). Sau đó để xác định nồng độ C_x chưa biết chúng ta làm như sau:

Cách I. Kéo dài đường chuẩn về phía trái, nó cắt trục hoành tại điểm C_x. Đoạn OC_X chính bằng giá trị nồng độ C_x cần tìm (hình 11.7).

Cách II. Cũng có thể xác định C_x bằng cách từ gốc tọa độ kẻ một đường song song với đường chuẩn và từ điểm A_o kẻ đường song song với trục hoành, hai đường này cắt nhau tại điểm M, từ điểm M hạ đường vuông góc với trục hoành, đường này cắt trục hoành tại điểm C_o, Chính đoạn $O\Delta C_X$ là bằng giá trị C_x phải tìm (hình 11.7).

Phương pháp này có ưu điểm là quá trình chuẩn bị mẫu dễ dàng, không cần nhiều hóa chất tinh khiết cao để chuẩn bị dẫy mẫu đầu nhân tạo. Mặt khác lại loại trừ được hoàn toàn ảnh hưởng về thành phần của mẫu cũng như cấu trúc vật lí của các chất tạo thành mẫu. Nhưng phải chú ý rằng, nồng độ thêm vào của nguyên tố phân tích phải theo từng bậc và khoảng cách của các bậc đó phải xấp xỉ bằng nồng độ C_x phải tìm.



Hình 11.7

Đồ thị chuẩn của phương pháp thêm

Có như thế thì phần nội suy tuyến tính mới có ý nghĩa chính xác.

Phương pháp này được sử dụng rất nhiều trong phân tích lượng vết và lượng cực nhỏ các nguyên tố kim loại trong các loại mẫu khác nhau, đặc biệt là các loại mẫu có thành phần vật lí và hóa học phức tạp, các mẫu quặng đa kim.

Đồng thời đây cũng là một phương pháp để xác định độ phát hiện của một phương pháp phân tích.

11.2.3 Phương pháp đồ thị chuẩn cố định

Nguyên tắc của phương pháp này là muốn xác định một nguyên tố nào đó, trước hết người ta cũng phải dựng một đường chuẩn như trong phương pháp ba mẫu đầu, phương pháp đường chuẩn.

Đường chuẩn này được gọi là đường chuẩn cố định (đường chuẩn không đổi) và đường chuẩn này được dùng lâu dài. Như vậy muốn xác định được nồng độ C_x chưa biết, ta phải chuyển các giá trị A_{xl} tương ứng đó về các giá trị A_{xo} của đường chuẩn cố định để xác định Cũng. Để giải quyết vấn đề này người ta có hai cách khác nhau:

- Cách thứ nhất: Xác định hệ số chuyển k theo công thức:

$$A_{xo} = k.A_{xl} \qquad (a)$$

Ở đây k được gọi là hệ số chuyển của giá trị cường độ A của vạch phổ giữa hai lần đo trong cùng một điều kiện thí nghiệm.

Muốn thế mỗi khi phân tích ta ghi lại phổ của một mẫu chuẩn, ví dụ thường dùng nồng độ Ca. Như thế, ta đã có giá trị A_{xo-3} của đường chuẩn cố định, và hôm nay ta lại có giá trị A_{xl-3}, do đó hệ số chuyển k sẽ được tính theo công thức:

$$k: A_{xo-3}/A_{xl-3} \qquad (b)$$

Sau khi có hệ số k ta đem nó nhân với các giá trị cường độ A_{xl} của ngày làm phân tích ta sẽ thu được các giá trị cường độ tương ứng với đường chuẩn cố định. Bây giờ chỉ chiếu các giá trị đó vào đường chuẩn cố định là tìm được các nồng độ C_x.

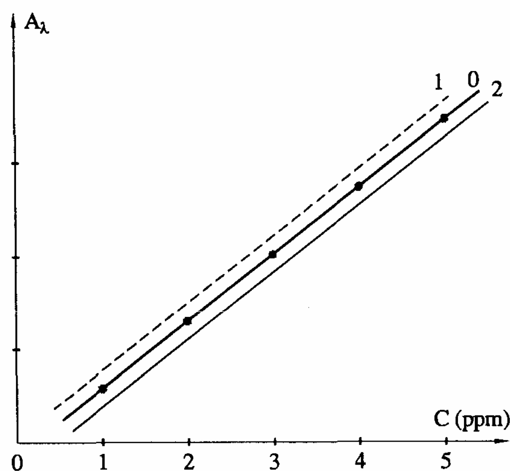
- Cách thứ hai: Từ thực tế phân tích khi nghiên cứu các đường chuẩn người ta thấy rằng, trong cùng một điều kiện thí nghiệm, đối với một nguyên tố khi đo trên một vạch phân tích, nếu đường chuẩn dựng được từ dẫy phổ của các mẫu chuẩn ghi trên các lần khác nhau, thì chúng đều là những đường thẳng song song với nhau hoặc trùng nhau (hình 11.8a). Nghĩa là các đường đó có cùng hệ số góc. Từ thực tế này có thể suy ra cách dựng đường chuẩn phân tích mới chỉ nhờ một mẫu chuẩn mà không phải tính hệ số chuyển k như trên. Muốn thế, khi ghi phổ của các mẫu phân tích chúng ta cũng ghi lại phổ của một mẫu chuẩn đã dùng để dựng đường chuẩn cố định, ví dụ nồng độ Ca. Sau đó cũng chọn một vạch phân tích đã dùng để dựng đường chuẩn cố định, đo các giá trị A_x của chúng và giá trị A_{x-3} ứng với nồng độ Ca. Từ các giá trị A_{x-8} và nồng độ Ca đặt lên hệ toạ độ đã dựng đường chuẩn cố định chúng ta có một điểm A, rồi qua điểm A này ta vẽ một đường song song với đường chuẩn cố định thì đường này chính là đường chuẩn phân tích. Dùng nó và các giá trị A_x ta sẽ tìm được các nồng độ C_x của mẫu phân tích (hình 11.8b).

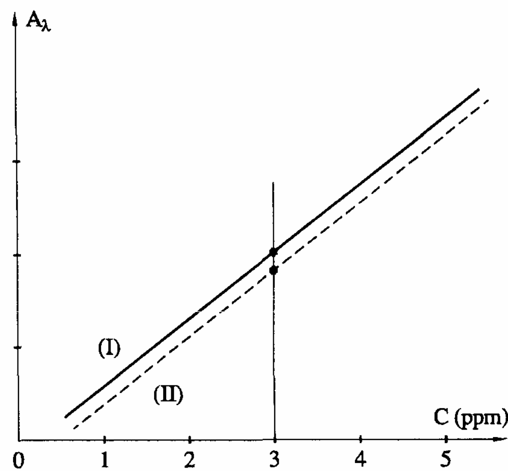
Trong thực tế, nếu máy đo tốt, điều kiện môi trường không khí (độ ẩm, nhiệt độ) không đổi và các điều kiện thực nghiệm thật ổn định, thì các đường chuẩn (I) và (II) hầu như trùng nhau Trong hai cách đã nêu, thì cách thứ hai được ứng dụng nhiều hơn vì nó đơn giản và không phải tính toán phức tạp như cách thứ nhất.

Phương pháp đồ thị không đổi rất phù hợp đối với phép phân tích hàng loạt mẫu từ ngày này qua ngày khác. Vì trong mỗi ngày phân tích chúng ta không phải ghi phổ lại của toàn bộ dẫy mẫu đầu nên tiết kiệm được thời gian, mẫu chuẩn, nghĩa là có tính chất kinh tế hơn phương pháp đường chuẩn.

Tuy thế nhưng phương pháp đường chuẩn (ba mẫu đầu) hay phương pháp đường chuẩn cố định đều giống nhau là đều phải chuẩn bị một dẫy mẫu chuẩn có đủ điều kiện của mẫu đầu trong phép phân tích quang phổ định lượng. Điều này nhiều khi không thực hiện được. Đặc biệt đối với những trường hợp mẫu phân tích có thành phần phức tạp mà chúng ta chưa thể biết được chính xác. Vì thế cũng không thể chuẩn bị được một dẫy mẫu đầu có thành phần hóa học và vật lí đồng nhất với mẫu phân tích. Đó là

thực tế và trong những trường hợp đó thì ảnh hưởng nguyên tố cơ sở và nguyên tố thứ ba đến kết quả phân tích là rất rõ. Điều này thể hiện rõ khi xác định các nguyên tố vi lượng. Lúc này chúng ta phải hoặc là thay đổi nền của mẫu (Modify matrix) nếu cách này có hiệu quả, hay là dùng phương pháp thêm tiêu chuẩn.





Hình 11.8a

Các đường chuẩn của một dẫy mẫu đầu trong các ngày khác nhau

Hình11.8b

Đường chuẩn cố định (I)

Đường chuẩn phân tích (II)

11.2.4 Phương pháp một mẫu chuẩn

a) *Khi có mẫu chuẩn*

Trong những trường hợp đơn giản, chúng ta cũng không cần pha một dẫy chuẩn để dựng đồ thị chuẩn, mà có thể tính ngay giá trị C_x nhờ một mẫu chuẩn Cl của chất phân tích. Nghĩa là chúng ta có:

Với mẫu phân tích: $A_x = a.C_x$ (a)

Với mẫu đầu: $A_o = a.Cl$ (b)

Do đó đem (a) chia cho (b) chúng ta có:

C: $(A_x/A_o).Cl$ (11.6) Như vậy khi đo được giá trị A_x và A_o ta có tỷ số của chúng, và chỉ việc nhân nó với giá trị C_1 là chúng ta có giá trị nồng độ C_x phải tìm theo biểu thức (11.6).

b) *Khi không có mẫu chuẩn*

Trong trường hợp này, chúng ta cũng không cần pha một dẫy chuẩn để dựng đồ thị chuẩn, mà dùng ngay 1 mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một mẫu phân tích và 1 mẫu thêm chuẩn theo phương pháp thêm và tính ngay giá trị C_x nhờ một lượng chuẩn ΔC_1 của chất phân tích được thêm vào. Nghĩa là chúng ta có:

Với mẫu phân tích không thêm chuẩn:

$$A_x = a.C_x \qquad (a)$$

Với mẫu đầu phân tích có thêm chuẩn:

$$A_{tch} = a.(C_x + \Delta Cl) \qquad (b)$$

Do đó đcm (a) chia cho (b) chúng ta có:

$$C = [A_x/(A_{tch}-A_x)].\ \Delta C_1 \qquad (11.7)$$

Như vậy khi đo được giá trị A_x và A_{tch} ta có tính được nồng độ C_x phải tìm theo biểu thức (11.7).

Nhưng một điều phải chú ý là nồng độ thêm vào ΔCl và các giá trị C_x phải nằm trong vùng tuyến tính của phương pháp.

Trên đây là các phương pháp định lượng chủ yếu hay được sử dụng. Tất nhiên mỗi phương pháp đều có những ưu điểm và nhược điểm nhất định của nó, và người dùng tuỳ điều kiện mà áp dụng cho thích hợp.

11.3 Các kiểu phương pháp phân tích theo AAS

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử để xác định một nguyên tố hay một hợp chất người ta có thể tiến hành phân tích ngay chính chất đó theo phổ hấp thụ nguyên tử của nó, như phân tích các kim loại, hay qua việc đo phổ hấp thụ nguyên tử của một chất khác, khi chất phân tích không có tính chất hấp thụ nguyên tử, nhưng chất này lại có một sự tương tác rất định lượng về mặt hóa học theo một phản ứng hóa học nhất định với một kim loại có phổ hấp thụ nguyên tử nhạy. Do đó xuất hiện hai loại phương pháp phân tích định lượng theo phổ hấp thụ nguyên tử, đó là:

- Các phương pháp phân tích trực tiếp, cho chất có phổ AAS và

- Các phương pháp phân tích gián tiếp, cho chất không có phổ AAS.

Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu một cách tóm tắt về hai loại phương pháp phân tích này.

11.3.1 Các phương pháp xác định trực tiếp

Về nguyên tắc thì tất cả các nguyên tố và các chất có phổ hấp thụ nguyên tử chúng ta đều có thể xác định nó một cách trực tiếp theo phổ hấp thụ nguyên tử của nó từ dung dịch mẫu phân tích. Nghĩa là các phương pháp xác định trực tiếp chỉ phù hợp cho việc xác định các kim loại có vạch phổ hấp thụ nguyên tử. Vì các kim loại đều có phổ hấp thụ nguyên tử của nó trong những điều kiện nhất định. Theo cách này, nói chung trong nhiều trường hợp, mẫu phân tích trước hết được xử lí theo một cách phù hợp để được dung dịch mẫu có chứa các Ion kim loại cần phân tích. Tiếp đó tiến hành định lượng nó theo một trong các cách chuẩn hóa đã biết (như theo phương pháp đường chuẩn, phương pháp thêm, hay phương pháp một mẫu đầu,... đã được trình bày trong mục 11.2 ở trên). Đây là các phương pháp phân tích thông thường, đã và đang được dùng rất phổ biến, để xác định lượng vết các kim loại trong các đối tượng mẫu hữu cơ và vô cơ khác nhau theo phổ hấp thụ nguyên tử của nó. Vì thế người ta gọi đối

tượng của các phương pháp phân tích này là phân tích kim loại trong các loại mẫu vô cơ và hữu cơ. Ví dụ các mẫu vô cơ là quặng, đất, đá, khoáng liệu, muối, oxit, kim loại, hợp kim, xi măng, nước, không khí và các mẫu hữu cơ là mẫu thực phẩm, đường, sữa, đồ hộp, rau quả, đồ uống, giải khát, máu, se rum, nước tiểu, các mẫu cây và sinh học.

Khi phân tích các loại mẫu này thì nguyên tắc chung là gồm hai giai đoạn.

- Giai đoạn I: Xử lí mẫu để đưa nguyên tố kim loại cần xác định có trong mẫu về trạng thái dung dịch của các Cation theo một kĩ thuật phù hợp, để chuyển được hoàn toàn nguyên tố cần xác định vào dung dịch đo phổ.

- Giai đoạn II: Phân tích nguyên tố cần thiết theo phổ hấp thụ nguyên tử của nó theo những điều kiện phù hợp (một quy trình) đã được nghiên cứu và chọn ra.

Tất nhiên, ở đây giai đoạn I là cực kỳ quan trọng. Vì nếu xử lí mẫu không tốt thì có thể làm mất nguyên tố cần phân tích hay làm nhiễm bẩn thêm vào. Nghĩa là việc xử lí mẫu không đúng sẽ là một nguồn sai số rất lớn cho kết quả phân tích, mặc dầu phương pháp phân tích đã được chọn là phù hợp nhất. Vấn đề này đặc biệt có ý nghĩa lớn trong phân tích lượng vết các nguyên tố.

Các phương pháp phân tích trực tiếp này là thích hợp để xác định các kim loại, mà bản thân chúng có phổ hấp thụ nguyên tử. Nhưng trong khoảng năm năm lại đây, nhiều phương pháp phân tích gián tiếp đã xuất hiện để phân tích các chất không có phổ hấp thụ nguyên tử, ví dụ như xác định các Anion, các nhóm phân tử, các hợp chất hữu cơ, các dược phẩm.

11.3.2 Các phương pháp xác định gián tiếp các chất bằng AAS

11.3.2.1 Nguyên tắc chung

Đây là một phạm vi ứng dụng mới của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử để phân tích các chất không có phổ hấp thụ nguyên tử hay phổ hấp thụ nguyên tử của nó kém nhạy. Các phương pháp này hiện nay đang được phát triển và ứng dụng để phân tích các Anion và các chất hữu cơ.

Nói chung các phương pháp xác định gián tiếp các chất không có phổ hấp thụ nguyên tử bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử được dựa theo hai nguyên tắc chính sau đây.

- Nguyên tắc thứ nhất của các phương pháp này là nhờ một phản ứng hóa học trung gian có tính chất định lượng của chất ta cần nghiên cứu X (chất X cần xác định) với một thuốc thử thích hợp có phổ AAS trong một điều kiện nhất định.

- Nguyên tắc thứ hai là dựa theo hiệu ứng là khi chất phân tích X có mặt trong mẫu với một vùng nồng độ nhất định, thì nó làm giảm hay làm tăng cường độ, vạch phổ hấp thụ nguyên tử của một kim loại một cách tuyến tính. Sau đây là một vài phương pháp cụ thể.

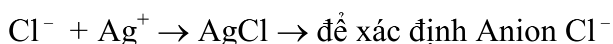
11.3.12 Các phương pháp phân tích gián tiếp

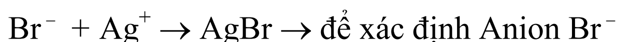
Các phương pháp theo các phản ứng hoá học

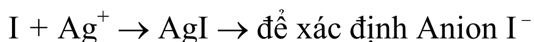
Theo cách xác định gián tiếp này, người ta có các phương pháp phân tích cụ thể sau đây dựa theo một số phản ứng hóa học đã biết:

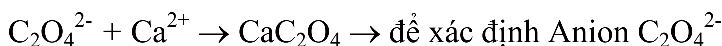
1. Phản ứng tạo ra kết tủa không tan (muối hay sunphua)

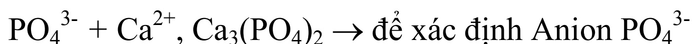
Nói chung, chất nào khi tác dụng với một Ion kim loại trong dung dịch tạo ra được một kết tủa ít tan, có tính chất định lượng và có thể tách ra được khỏi dung dịch mẫu thì phản ứng đó có thể dùng được cho phép đo này. Theo nguyên tắc này người ta đã xây dựng phương pháp phân tích các Ion SO_4^{2-}, Cl^- , $C_2O_4^{2-}$, po_4^{3-}, NH_{4+}. Ví dụ để xác định SO_4^{2-} người ta cho Ion này tác dụng với dung dịch $BaCl_2$ hay $Pb(NO_3)_2$ có nồng độ xác định trong điều kiện phù hợp để tạo ra kết tủa BaSO4 hay $PbSO^{4-}$ lọc tách kết tủa khỏi dung dịch. Sau đó xác định Ba hay Pb theo hai cách hoặc là trong kết tủa sau khi hòa tan chúng, hoặc là xác định lượng Ba hay Pb còn dư có trong dung dịch sau khi đã phản ứng với Ion sunphat. Như vậy từ lượng Ba hay Pb đã tiêu tốn để kết tủa Ion SO_4^{2-} chúng ta dễ dàng tính được hàm lượng của Ion sunphat có trong mẫu phân tích. Ví dụ các phản ứng được sử dụng trong cách này:

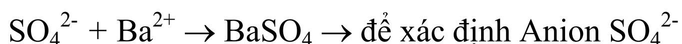

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \rightarrow$ để xác định Anion Cl^-

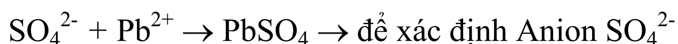

$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr \rightarrow$ để xác định Anion Br^-


$I + Ag^+ \rightarrow AgI \rightarrow$ để xác định Anion I^-


$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow$ để xác định Anion $C_2O_4^{2-}$


$PO_4^{3-} + Ca^{2+}, Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow$ để xác định Anion PO_4^{3-}


$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \rightarrow$ để xác định Anion SO_4^{2-}


$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4 \rightarrow$ để xác định Anion SO_4^{2-}

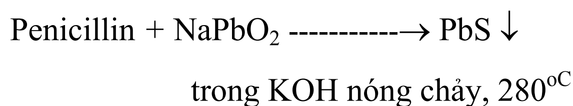

$PO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH^{4+} \rightarrow MgNH_4PO_4 \rightarrow$ để xác định Anion PO_4^{3-}

- Cũng bằng cách này người ta đã tiến hành xác định penicillin, vitamin B_1, v.v... theo phép đo AAS bằng cách cho mẫu vitamin B_l tác dụng với một lượng xác định $NaPbO_2$ trong KOH nóng chảy Ở 280^{oC}. Vì trong điều kiện này, cứ một phân tử vitamin B_1 bao giờ cũng tạo ra một phân tử PbS. Sau đó tách lấy kết tủa PbS, rửa sạch và hòa tan nó trong axit nitoric 6M và xác định Pb. Rồi từ hàm lượng Pb ta tính được hàm lượng của vitamin B_1 trong mẫu phân tích.

Mặt khác, ở đây chúng ta cũng có thể xác định lượng Pb trong phần $NaPbO_2$ dư không tác dụng với vitamin B_1, rồi sau đó cũng tính được hàm lượng B_1.

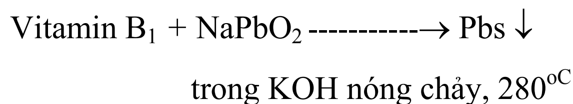
Hiện nay, theo cách này, có nhiều hợp chất hữu cơ có chứa S (lưu huỳnh) đã được xác định bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, nếu Ion S^{2-} trong phân tử hữu cơ tác dụng được với một Ion kim loại trong một điều kiện nhất định để tạo ra được một

sunphua khó tan có tính chất định lượng. Vì thế thuốc vitamin B_1 các hợp chất hữu cơ kiểu diol cũng được xác định theo cách này.



Penicillin + $NaPbO_2$ -----------→ PbS ↓

trong KOH nóng chảy, 280^{oC}



Vitamin B_1 + $NaPbO_2$ -----------→ Pbs ↓

trong KOH nóng chảy, 280^{oC}

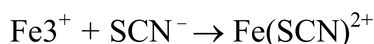
2. Theo phản ứng tạo hợp chất phức

- Chất phân tích X phản ứng với thuốc thử là một hợp chất phức. Nguyên tắc của cách này là cho chất X cần xác định tác dụng với một phức chất thuốc thử kim loại để tạo ra một hợp chất phức bền có thể chiết tách ra được. Nhưng phản ứng này phải có tính chất định lượng. Sau đó tách lấy phức chất và xác định hàm lượng kim loại trong phức chất đó, rồi từ đó tính ra hàm lượng của chất cần phân tích X. Ví dụ axit phthalic hay các muối phthalat có thể được xác định qua phản ứng của nó với thuốc thử phức Cu(I)-Neocuproine để tạo ra phức chất mới là Cu(I)-$(Neocuproine)_2$ Phthalat. Sau đó chiết lấy phức chất này vào một dung môi hữu cơ phù hợp, như MIBK và xác định hàm lượng Cu trong phức này, từ đó tính ra hàm lượng phthalic trong mẫu phân tích.

Cũng tương tự như vậy, người ta đã xác định nồng độ NO_3^- qua phản ứng của Ion NO_3^- với thuốc thử Cu(I)-Neocuproine để tạo ra phức chất Cu(I)-$(Neocuproine)_{2}$-NO_{3}- chiết được vào MIBK. Sau đó xác định Cu trong phức này bằng phép đo AAS, và sau đó suy ra hàm lượng Anion NO_3^- trong mẫu.

- Chất phân tích X phản ứng với dung dịch muối kim loại. Cách này dùng để xác định các Anion. Tất cả các Anion nào có thể tác dụng được với một Ion kim loại tạo ra được một hợp chất phức bền trong một điều kiện nhất định và chiết ra được khỏi dung dịch mẫu thì đều có thể sử dụng để xác định các Anion đó.

Ví dụ xác định Anion SCN qua phản ứng của Anion này với dung dịch muối $FeCl_3$ trong môi trường pH=1, theo phản ứng:



$$Fe3^{+} + SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

Sau đó chiết phức Fe(SCN) vào dung môi etyl ete và xác định Fe trong dịch chiết này bằng phép đo AAS (có thể giải chiết phức vào dung dịch HCl 2M và xác định Fe trong dung dịch giải chiết này). Sau đó ta cũng tính được nồng độ lớn SCN trong mẫu phân tích.

3. *Qua phản ứng tạo thành hợp chất dị đa axit*

Theo cách này, những kim loại, Ion hay hợp chất có khả năng tạo thành những hợp chất axit dị đa đều có thể xác định được một cách gián tiếp qua hợp chất dị đa. Ví dụ như photpho (P), Anion photphat (PO_4^{3-}) hay ton silicat (SiO_3^{2-}),... có thể được xác

định bằng cách cho nó tác dụng với thuốc thử molipđat trong môi trường axit $_{HNO3a}$ 6M, để tạo ra hợp chất dị đa photpho-molipđat kết tủa, tách lấy sản phẩm này, hoà tan nó trong dung dịch kiềm 0,5M và xác định Mo trong dung dịch hợp chất dị đa theo vạch phổ hấp thụ nguyên tử Mo-313,0 nm. Từ đó tính ra lượng P có trong mẫu. Muối asenat và một số hợp chất alcaloit cũng đã được xác định theo cách gián tiếp này.

Cách này được dùng để xác định P, Si qua thuốc thử molipđic trong môi trường axit nước đặc 6M để sinh ra hợp chất dị đa của P với Mo theo phản ứng:

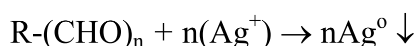


$$PO_4^{3-} + NH^{4+} + MoO_4^{2-} + HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \downarrow$$

mà chúng ta đã được dùng trong phân tích hóa học đã xác định P trong đất trồng bằng phương pháp trung hòa. Nhưng ở đây sau khi có được hợp chất kết tủa dị đa của P, người ta hoà tan nó trong kiềm 0,5 M và xác định hàm lượng của nguyên tố molipden, bằng phổ hấp thụ nguyên tử của Mo, sau đồ suy ra hàm lượng P trong mẫu phân tích.

4. *Qua phản ứng khử Ion kim loại về kim loại*

Một số chất hữu cơ khi tác dụng với một số muối kim loại trong những điều kiện xác định, nó khử các kim loại về trạng thái kim loại tự do có tính chất định lượng. Ví dụ như phản ứng của chức andehit với muối $AgNO_3$ trong môi trường NH_3 (thuốc thử Tulene). Tính chất này đã được ứng dụng để phân tích các chất hữu cơ có nhóm -CHO bằng phép đo AAS. Các andehit được xác định bằng cách cho andehit tác dụng với một lượng dư $AgNO_3$ để toàn bộ andehit trong mẫu phản ứng với $AgNO_3$, giải phóng ra Ag kim loại, tách Ag kim loại, hòa tan nó trong axit HNO_3 và xác định Ag bằng phép đo AAS theo vạch phổ Ag-328,1 nm, từ đó tính ra hàm lượng andehit có trong mẫu phân tích. Vì trong điều kiện này cứ 1 nhóm -CHO thì luôn luôn giải phóng ra 1 nguyên tử Ag kim loại theo phản ứng sau:



$$R\text{-}(CHO)_n + n(Ag^+) \rightarrow nAg^o \downarrow$$

Ví dụ với andehit focmic (HCHO), thì ta có:



$$HCHO + Ag^+ \rightarrow Ag^o \downarrow$$

5. *Phản ứng thế hay phá huỷ hợp chất phức*

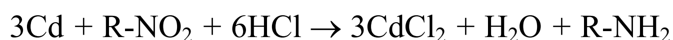
Nguyên tắc của cách này là cho chất phân tích X tác dụng với một hợp chất phức trong một điều kiện xác định, để tạo ra sản phẩm mới bền hơn phức ban đầu. Bằng cách này người ta có thể xác định được các Anion hay một số kim loại không nhạy phổ hấp thụ qua một kim loại nhạy phổ hấp thụ.

Ví dụ như xác định Anion F^- khi cho nó tác dụng với phức Fe(III)-SCN có nồng độ xác định. Sau đồ chiết tách phần phức Fe(III)-SCN dư và xác định Fe trong phần phức dư này theo vạch phổ hấp thụ Fe-248,3 nm trong ngọn lửa đèn khí axetylen không khí.

Bằng cách này La và Ce là các nguyên tố không nhạy phổ hấp thụ nguyên tử trong ngọn lửa axetylen-không khí (DL > 20 μg/mL) lại xác định được đến độ nhạy là 0,5 - 1 μl/mL. Bằng cách bơm mẫu phân tích chứa La hay Ce vào dòng chất mang nền là dung dịch phức Fe(III)-tartat hay Fe(III)-EDTA. Khi đó chiều cao của lực hấp thụ của vạch phổ Fe-248,3 nm là phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ của La và Ce trong phạm vi từ 0,5 - 18 μg/mL. Đây chính là một hướng mới để phân tích lượng vết đất hiếm bằng phép đo F-AAS với độ nhạy cao.

6. *Phản ứng khử hợp chất có nhóm Nitro (-NO_2)*

Một số hợp chất Nitro trong môi trường pH thích hợp có thể bị khử về amin (R-NO_2 → R-NH_2) bằng kim loại hoạt động, ví dụ như Cd, Zn,... rất định lượng, và phản ứng này đã được sử dụng để xác định một số hợp chất hữu cơ có nhóm nitro, ví dụ như xác định Chloramphenicol, qua chuẩn độ lượng lớn Cd(II) sinh ra trong phản ứng hay đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) của dung dịch Ion kim loại Cd(II). Ví dụ trong môi trường axit loãng (HCl 0,05M), bột kim loại xốp Cd khử nhóm -NO_2 về NH_2 hoàn toàn định lượng theo phản ứng sau.



$$3Cd + R\text{-}NO_2 + 6HCl \rightarrow 3CdCl_2 + H_2O + R\text{-}NH_2$$

Chloramphenicol

Như vậy sau khi phản ứng kết thúc, ly tnm lấy dung dịch muối $CdCl_2$ và xác định Cd bằng phép đo F-AAS và suy ra hàm lượng Chloramphenicol theo phản ứng trên. Với cách này có thể xác định được Chloramphenicol đến độ nhạy 0,1 ppm.

Hoàn toàn tương tự, nhiều hợp chất hữu cơ nitro đều có thể xác định gián tiếp theo phép đo phổ hấp thụ nguyên tử [20].

Theo hiệu ứng tăng hay giảm cường độ vạch phổ AAS

Việc xác định theo cách này là dựa trên nguyên tắc là các chất cần xác định trong một giới hạn nồng độ nào đó nó có khả năng làm tăng hay giảm tín hiệu hấp thụ (cường độ) của một vạch phổ của một nguyên tố một cách tuyến tính. Sự tương tác này có thể theo ba cách sau.

1. Tương tác an Ion-Cation

Ở đây Anion cần phân tích khi tác dụng với Ion kim loại sẽ làm giảm cường độ của vạch phổ hấp thụ của nó, một cách tuyến tính, hay làm tăng, khi Anion này nằm trong một khoảng nồng độ nhất định. Ví dụ dung dịch nền Mg 5 μg/mL, Anion F^- làm giảm cường độ hấp thụ của vạch phổ Mg-285,2 nm trong ngọn lửa đèn khí axetylen-không khí rất tuyến tính, khi nồng độ của Ion F- trong dung dịch mẫu tăng từ 1-20. μg/mL. Ví dụ, theo tác dụng làm giảm cường độ vạch phổ, người ta cho chất phân tích X (cần xác định) tác dụng với dung dịch muối của một kim loại có phổ hấp thụ nhạy ở một nồng độ nhất định phù hợp và không đổi để tạo thành hợp chất bền và hợp chất

này sẽ làm giảm cường độ vạch phổ của kim loại một cách tuyến tính trong một vùng nồng độ nhất định của X. Nghĩa là ở đây chúng ta có cường độ vạch phổ (pic phổ) có giá trị nm.

Ví dụ muốn xác định Anion F^- người ta dùng Mg có nồng độ 2 ppm (2 μg/mL) và đo vạch phổ phát xạ của Mg-285,20 nm. Để định lượng F^- theo phương pháp đường chuẩn dãy chuẩn được pha theo bảng sau.

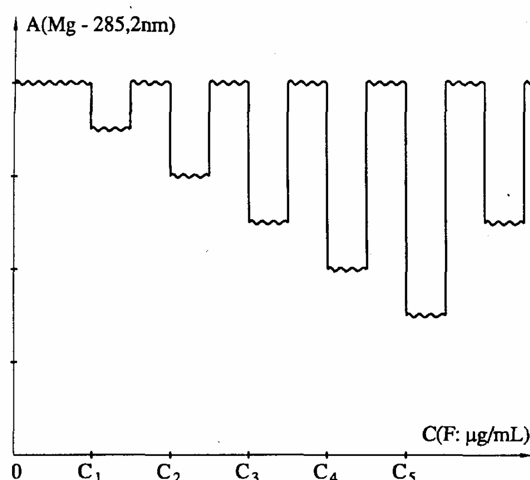
Dẫy chuẩn để xác định nồng độ Anion F

Các chất	Dãy chuẩn						
	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
Nồng độ Mg (ppm)	2	2	2	2	2	2	2
Nồng độ F (ppm)	0	2	4	6	8	10	C_x
HCI (%)	1	1	1	1	1	1	1
	Các chất khác như nhau						
Đo AN (Mg-285,20 như	A_o	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_x

Sau đó dựng đường chuẩn và phát hiện nồng độ lớn F trong mẫu phân tích Cũng, (hình 11.9a và 11.9b).

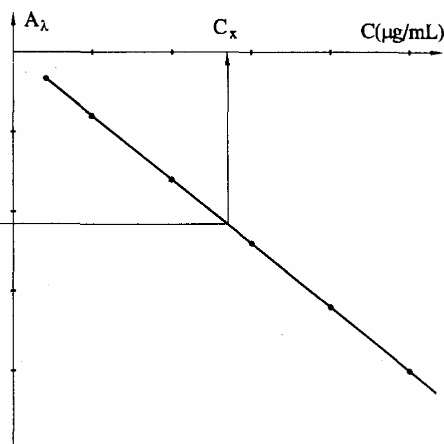
2. *Theo sự tăng cường độ vạch phổ (tương tác Cation-phân tử)*

Cũng hoàn toàn tương tự như nguyên tắc của cách trên, nhưng có khác là khi có mặt của chất phân tích X thì cường độ vạch phổ của nguyên tố kim loại lại được tăng tuyến theo sự tăng nồng độ của chất phân tích X có trong mẫu với một vùng nhất định.



Hình 11.9a

Các pic phổ



Hình 11.9b

Đường chuẩn phân tích F

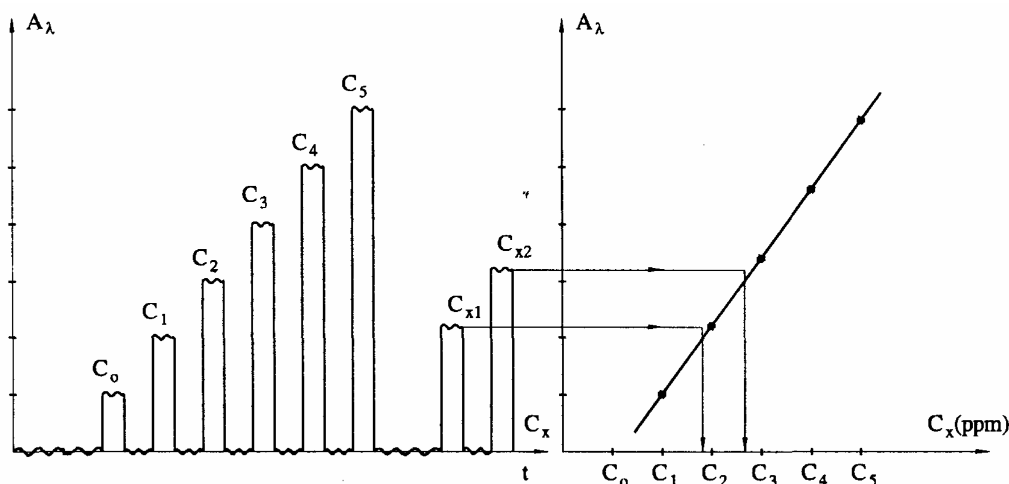
Đây là hiệu ứng của sự tương tác của Cation-phân tử. Trong nhiều trường hợp, một số chất phân tích ở dạng phân tử, mà bản thân nó không có phổ hấp thụ nguyên tử,

nhưng lại có tác dụng làm tăng hay giảm cường độ của một vạch phổ hấp thụ của kim loại một cách đều đặn, khi nồng độ của nó biến thiên trong một khoảng nhất định. Do đó ngày nay người ta đã lợi dụng tính chất này để xác định các chất hữu cơ đó bằng phép đo AAS. Ví dụ glucozơ và các hợp chất amino hữu cơ có tác dụng làm tăng cường độ vạch phổ hấp thụ nguyên tử của Ca, Zr,... tuyến tính khi nồng độ của các chất đó biến thiên trong vùng nhỏ hơn 1.10^{-6}M.

Dẫy chuẩn để xác định nồng độ protein

Các chất	Dẫy chuẩn						
	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
Ng độ Ca(ppm)	2	2	2	2	2	2	2
Protein (mM)	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	C_x
HCl (%)	1	1	1	1	1	1	1
	Các chất khác như nhau						
Đo A_λ (Ca-422,70 nm)	A_o	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_x

Ví dụ trong mẫu dung dịch thì vạch phổ hấp thụ của Ca-422,70nm, khi có mặt của glucozơ, trong vùng nồng độ từ $n.10^{-4}$ - $n.10^{-5}$ mol/l sẽ được tăng theo tuyến tính, khi thực hiện phép đo trong ngọn lửa đèn khí là không khí nén và axetylen (hình 11.10a và 11.10b). Tính chất này đã được sử dụng để xác định một số glucozơ hay amino axit trong các đối tượng mẫu sinh học. Sau đây là dãy chuẩn để xác định glucozơ qua phổ AAS của Ca.



Hình 11.10a

Các pic phổ

Hình 11.10b

Đường chuẩn phân tích

3. *Tương tác Cation-Cation*

Cách này thường được dùng để xác định một nguyên tố kim loại không nhạy phổ

hấp thụ nguyên tử qua một kim loại nhạy phổ hấp thụ nguyên tử hơn. Ví dụ trong ngọn lửa axetylen-không khí Ion Ti(IV) làm tăng tín hiệu AAS của vạch Fe-248,3 nm tuyến tính khi nồng độ TI(IV) thay đổi từ 2 - 50 μg/mL. Các Ion La(III), Ce(IV) làm tăng tín hiệu AAS của vạch Fe-248,3 nm cũng tuyến tính khi nồng độ La và Ce trong mẫu đi từ 0,5 đến 20 μg/mL. Tính chất này hiện đang được nghiên cứu ứng dụng để xác định Ti La, Ce và một số nguyên tố khác kém nhạy phổ hấp thụ trong ngọn lửa đèn khí axetylen-không khí nén.

Theo phản ứng tạo ra hợp chất dễ bay hơi

1. *Theo phản ứng sinh hợp chất hydrua*

Cách này chủ yếu được dùng để xác định các nguyên tố As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Te, Hg. Vì nó cho kết quả với độ nhạy cao hơn phép đo trực tiếp bình thường hàng chục đến hàng trăm lần (bảng sau). Ở đây người ta cho Zn kim loại tác dụng với chất phân tích trong môi trường axit HCl, hay chất khử $NaBH_4$ để sinh ra các hợp chất hydrua, ví dụ AsH_3, SbH_3, PbH_2 trong một hệ thống phản ứng đóng kín, sau đó nhờ một dòng khí mang trơ (ví dụ như khí argon) mà hợp chất hydrit này được dẫn vào môi trường hấp thụ để nguyên tử hóa và đo phổ hấp thụ của nguyên tố trong hợp chất hydrua đó.

Nguyên tố	Độ nhạy của F-AAS (μg/L)	
	Trực tiếp	Qua Hydro
As	140	0,2
Sb	30	0,1
Bi	29	0,2
Se	30	0,2
Sn	110	0,5

Đây là phản ứng của một số Anion của một số nguyên tố với nguyên tử hydro mới sinh tạo ra hợp chất khí hydrua dạng MeHn (với n = 3, 4, 5 và 6). Ví dụ như: HgH_2, ASH_3, ASH_5, SbH_3, SbH_5, SeH_4, SeHs, TeH_4, TeH_6, v.v... Phản ứng này rất định lượng, trong những điều kiện phù hợp cho mỗi chất. Vì thế nó cũng được sử dụng để xác định các nguyên tố Hg, As, Se, Te.. trong các đối tượng khác nhau, như trong quặng, trong nước, trong thực phẩm,... bằng phép đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử. Song trước hết là mẫu phân tích cần được xử lí để đưa các nguyên tố này về dạng muối của Ion tan trong dung dịch nước môi trường axit, ví dụ như các muối: $HgCl_2$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, Na_3ASO_4, Na_2SeO_4, Na_2TeO_4, Sau đó thực hiện theo các phản ứng sau.

+ Với Hg:



$$HgCl_2 + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow HgH_2$$

+ Với As:



$$ASO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow AsH_3$$



$$ASO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow AsH_5$$

+ Với Se:



$$SeO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow SeH_4$$



$$SeO_4^{3-} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow SeH_6$$

+ Với Te:



$$TeO_4^{3} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow TeH_4$$



$$TeO_4^{3} + Na_2BH_4 + HCl \rightarrow TeH_8$$

Các khí hydrua sinh ra trong các phản ứng trên được khí argon dẫn vào hệ thống nguyên tử hóa mẫu của máy và đo phổ của các nguyên tố theo các điều kiện thích hợp cho mỗi nguyên tố.

Theo kĩ thuật này, hiện nay người ta có riêng một hệ phương pháp hóa hơi và nguyên tử hóa lạnh qua việc tạo hợp chất khí hydrua dễ bị phân huỷ phục vụ việc tách và xác định các nguyên tố nói trên. Phương pháp này có độ nhạy rất cao, cỡ 1 - 5 ng.

Các hãng sản suất máy đo AES và AAS đều có bán bộ trang bị cho kĩ thuật này với các kiểu khác nhau, từ đơn giản đến hoàn chỉnh và tự động.

2. *Phản ứng sinh ra hợp chất alkyl và cacbonyl*

Theo cách này người ta dựa vào phản ứng của Ion kim loại với nhóm Co hay gốc alkyl để sinh ra một hợp chất cacbonyl hay một nhóm alkyl của kim loại đó trong một điều kiện xác định và có tính chất định lượng, mà các kim loại đó lại không có khả năng sinh ra các hợp chất hydrua kim loại.

Ví dụ Ni trong các hợp chất hữu cơ có thể được xác định qua việc điều chế hợp chất Ni-cacbonyl, rồi sau nhờ một khí mang trơ dẫn hợp chất này vào môi trường hấp thụ của phép đo F-AAS để xác định Ni với độ nhạy cỡ 1 ng.

Cũng tương tự, Pb cũng được xác định qua phản ứng của Pb(II) với $LiCH_3$ để sinh ra $Pb(CH_3)_4$ và sau đó dẫn hợp chất chì alkyl này vào môi trường hấp thụ để đo phổ của Pb với độ nhạy cao hơn nhiều lần so với phép đo bình thường nguyên tử hóa Pb trong ngọn lửa đèn khí.

Nói tóm lại các phương pháp phân tính gián tiếp hiện nay là một hướng mới ứng dụng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, mở rộng để phân tích các á kim, Anion và các hợp chất hữu cơ, hay phân tích các kim loại mà phổ hấp thụ nguyên tử của nó quá kém nhạy. Đây là một hướng mới, đang được phát triển và sử dụng trong vài năm lại đây, nhưng có nhiều triển vọng.

Đặc biệt là trong việc phân tích các chất hữu cơ, các sản phẩm dược và hóa dầu ở các nước cộng nghiệp phát triển, như Mỹ, Pháp, CHLB Đức, Anh, Nhật, Hà Lan,v.v... Theo hướng này một cuốn sách mang tên "Organic compound Analysis hy Atomic Absorpt Ion Spectrometry" đã được công bố bởi tác giả H. Hassan, 1988.

Chương 12
CÁC ĐIỀU KIỆN ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ VÀ PHÁT XẠ NGỌN LỬA CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ

Phần I. PHÉP ĐO PHỔ NGỌN LỬA

1. Nguyên tố. Al

- Nguyên tử lượng: 26,8915. Thế Ion hoá I: 5,98 eV.
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Al-309,30	1	
2	Al-396,20	1,5 lần kém	
3	Al-308,20	1,8 lần kém	
4	Al-394,40	3,5 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}.
- Loại Burner: Khe dài 5 cm.
- Chiều cao Burner: 7 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (N_2O + C_2H_2) với tỷ lệ 5,5/4,5 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch No1: 0,2 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 1 - 12 µg/m.

2. Nguyên tố. Ag

- Nguyên tử lượng: 107,8680. Thế Ion hoá I: 7,57 eV.
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ag-328,10	1	
2	Ag-328,30	2,5 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}.
- Loại Burner: Khe dài 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,1 - 6,0 µg/mL.

3. Nguyên tố. Au

- Nguyên tử lượng: 196,9665. Thế Ion hoá I: 9,22 eV.
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Au-242,80	1	
2	Au-267,60	2,5 lần kém	
3	Au-312,30	900 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,1 - 5 µg/mL.

4. Nguyên tố. Ba

- Nguyên tử lượng: 137,3400. Thế Ion hoá I: 8,29 eV.
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ba-553,60	1	
2	Ba-455,40	6 lần kém	
3	Ba-350,10	20 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 5 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa. (N_2O + C_2H_2) với tỷ lệ 5,514,5 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,5 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 2 - 18 µg/mL.

5. Nguyên tố. Be

- Nguyên tử lượng: 9,0122. Thế Ion hoá I: 9,32 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Be-234,90	1	
2	Be-313,04	10 lần kém	
3	Be-332,14	80 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 5 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (N_2O + C_2H_2) với tỷ lệ 5,5/4,2 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 1 - 15 µglml.

6. Nguyên tố. Bi

- Nguyên tử lượng: 208,9806. Thế Ion hoá I: 7,29 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Bi-223,10	1	
2	Bi-222,80	4 lần kém	
3	Bi-306,80	4,5 lần kém	
4	Bi-227,70	20 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,3 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,5 - 8 µg/mL.

7. Nguyên tố. Ca

- Nguyên tử lượng: 40,0800. Thế Ion hoá I: 6,11 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ca-422,70	1	
2	Ca-239,90	150 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,3 U/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 μ g/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 5,0 μg/mL.

8. Nguyên tố. Cd

- Nguyên tử lượng: 112,4000. Thế Ion hoá I; 6,12 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
Cd-228,80	1	
Cd-326,90	500 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,025 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 2,5 μg/mL.

9. Nguyên tố. Co

- Nguyên tử lượng: 58,9332. Thế Ion hoá I: 7,86 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Co-240,70	1	
2	Co-242,50	1,5 lần kém	
3	Co-241,20	2,5 lần kém	
4	Co-252,10	8,5 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,5 - 8,0 µg/mL.

10. Nguyên tố. Cr

- Nguyên tử lượng: 51,9960. Thế Ion hoá I: 6,76 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Cr-357,90	1	
2	cr-359,40	2 lần kém	
3	Cr-360,30	3,6 lần kém	
4	Cr-429,00	10 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,3 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,5 - 8,0 µg/mL.

11. Nguyên tố. Cu

- Nguyên tử lượng: 63,5460. Thế Ion hoá I: 7,72 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Cu-324,76	1	
2	Cu-327,40	2 lần kém	
3	Cu-217,90	4,5 lần kém	
4	Cu-222,60	22 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,025 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,1 - 4,0 µg/mL.

12. Nguyên tố. Fe

- Nguyên tử lượng: 55,847. Thế Ion hoá I: 7,87 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Fe-248,30	1	
2	Fe-248,80	2,5 lần kém	
3	Fe-271,90	3,5 lần kém	
4	Fe-372,00	12 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) vơi tỷ lệ 5,211,3 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 8,0 μg/mL.

13. Nguyên tố. K

- Nguyên tử lượng: 39,1000. Thế Ion hoá I: 4,34 eV

- Chế độ đo phổ: F-AES (Phát xạ ngọn lửa).

- Vạch phổ đo F-AES:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	K-766,50	1	
2	K-769,90	3 lần kém	
3	K-404,40	200 lần kém	
4	K-407,70	210 lần kém	

- Khe đo: 0,2 - 0,5 nm.

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 8,0 μg/mL.

14. Nguyên tố. Li

- Nguyên tử lượng: 6,9410. Thế Ion hoá I: 5,39 eV

- Chế độ đo phổ: F-AES (Phát xạ ngọn lửa).

- Vạch phổ đo F-AES:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Li-670,80	1	
2	Li-323,30	330 lần kém	
3	Li-610,40	1400 lần kém	

- Khe đo: 0,2 - 0,5 nm.

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 8,0 μg/mL.

15. Nguyên tố. Mg

- Nguyên tử lượng: 24,3050. Thế Ion hoá I: 7,64 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Mg-285,20	1	
2	Mg-202,60	40 lần kém	
3	Mg-279,60	100 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60-80% I^{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (K.khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,02 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 3,0 μg/mL.

16. Nguyên tố: Mn

- Nguyên tử lượng: 54,9380. Thế Ion hoá I: 7,43 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Mn- 279,50	1	
2	Mn- 279,80	1,5 lần kém	
3	Mn- 280,10	3 lần kém	
4	Mn- 403,00	10 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph(VN).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,025 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 5,0 µg/mL.

17. Nguyên tố. Na

- Nguyên tử lượng: 22,9898. Thế Ion hoá I: 5,14 eV

- Chế độ đo phổ: F-AES (Phát xạ ngọn lửa).

- Vạch phổ đo F-AES:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Na-589,00	1	
2	Na-589,60	2,5 lần kém	
3	Na-330,30	300 lần kém	

- Khe đo: 0,2 - 0.5 nm.

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,02 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,05 - 2,0 µg/mL.

18. Nguyên tố. Ni

- Nguyên từ lượng: 58,7900. Thế Ion hoá I: 7,61 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ni-232,00	1	
2	Ni-341,50	2,5 lần kém	
3	Ni-305,10	4,5 lần kém	
4	Ni-234,60	8 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% Imax
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,30 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,05 μg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,1 - 8,0 μg/mL.

19. Nguyên tố. Pb

- Nguyên tử lượng: 207,2000. Thế Ion hoá I: 7,42 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Pb-217,00	1	
2	Pb-283,30	2 lần kém	
3	Pb-261,40	40 lần kém	
4	Pb-368,40	100 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 μg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,5 - 8,0 μg/mL.

20. Nguyên tố. Rb

- Nguyên tử lượng: 85,4680. Thế Ion hoá I: 4,18 eV
- Chế độ đo phổ: F-AES (Phát xạ ngọn lửa).
- Vạch phổ đo F-AES:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Rb-780,00	1	
2	Rb-794,80	2,5 lần kém	
3	Rb-420,20	100 lần kém	
4	Rb-421,60	260 lần kém	

- Khe đo: 0,2 - 0,5 nm.
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).
- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,05 µg/mL (ppm).
- Vùng tuyến tính: 0,1 - 5,0 µg/mL.

21. Nguyên tố. Sb

- Nguyên tử lượng: 121,7500. Thế Ion hoá I: 8,68 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Sb-206,80	1	
2	Sb-217,60	2 lần kém	
3	Sb-231,20	8 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Burner: 10 cm.
- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.
- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,25 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,5 - 8,0 μg/mL.

22. Nguyên tố. Si

- Nguyên tử lượng: 28,0860. Thế Ion hoá I: 8,15 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Si-251,60	1	
2	Si 250,70	3 lần kém	
3	Si-251,40	4 lần kém	
4	Si-252,90	12 lần kém	

- Khe đo: 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 5 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (N_2O + C_2H_2) với tỷ lệ 5,5/4,5 L/ph (V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 μg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 2 - 20 μg/mL.

23. Nguyên tố. Si

- Nguyên tử lượng: 87,6200. Thế Ion hoá I: 5,69 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	sr-460,70	1	
2	Sr-407,80	25 lần kém	

- Khe đo: 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,3 L/ph (VN).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,025 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 5,0 µg/mL.

24. Nguyên tố. Zn

- Nguyên tử lượng: 65,3700. Thế Ion hoá I: 9,39 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Zn-213,90	1	
2	Zn-307,60	2000 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}

- Loại Burner: 10 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Không khí + C_2H_2) với tỷ lệ 5,2/1,2 L/ph (V/V).

- Độ nhậy vạch Nol: 0,02 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 0,1 - 2,5 µg/mL.

25. Nguyên tố. Zr

- Nguyên tử lượng: 91,2200. Thế Ion hoá I: 7,80 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS: -

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Zr-360,10	1	
2	Zr-303,10	2 lần kém	
3	Zr-352,00	2 lần kém	
4	Zr-298,50	4 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50-80% I_{max}

- Loại Burner: 5 cm.

- Chiều cao Burner: 5 - 6 mm.

- Khí ngọn lửa: (Khí N_2O + C_2H_2) với tỷ lệ 5,5/4,5 L/ph(V/V).

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 µg/mL (ppm).

- Vùng tuyến tính: 2 - 10 µg/mL.

Phần II. PHÉP ĐO KHÔNG NGỌN LỬA

1. Nguyên tố. Al

- Nguyên tử lượng: 26,8915. Thế Ion hoá I: 5,98 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Al-309,30	1	
2	Al-396,20	1,5 lần kém	
3	Al-308,20	1,8 lần kém	
4	Al-394,40	3,5 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:
+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.
+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 800^{oC}, Thời gian: 25 giây.
+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2650^{oC}, Thời gian: 3 giây.
+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2800^{oC}, Thời gian: 2 giây
- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,5 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 2,5 - 25 ng/mL.

2. Nguyên tố. Ao

- Nguyên tử lượng: 107,8680. Thế Ion hoá I: 7,57 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ag-328,10	1	
2	Ag-328,30	2,5 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Bổ chính nền: Có BC

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 500 - 800^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2550^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,25 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 1 - 20 ng/mL.

3. Nguyên tố. Au

- Nguyên tử lượng: 196,9665. Thế Ion hoá I: 9,22 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Au-242,80	1	
2	Au-267,60	2,5 lần kém	
3	Au-312,30	600 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 450 - 600^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2300^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2500^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,25 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2,5 - 25 ng/mL.

4. Nguyên tố. Ba

- Nguyên tử lượng: 137,3400. Thế Ion hoá I: 8,29 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ba-553,60	1	
2	Ba-455,40	5 lần kém	
3	Ba-350,10	22 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy; Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 900^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính.4 - 40 ng/mL.

5. Nguyên tố. Be

- Nguyên tử lượng: 9,0122. Thế Ion hoá I: 9,32 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Be-234,90	1	
2	Be-313,04	8 lần kém	
3	Be-332,14	100 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:
+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.
+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 550 - 800^{oC}, Thời gian: 20 giây.
+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 3 giây.
+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây
- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,5 người (ppb).
- Vùng tuyến tính: 2 - 20 người.

6. Nguyên tố. Bi

- Nguyên tử lượng: 208,9806. Thế Ion hoá I: 7,29 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Bi-223,10	1	
2	Bi-222,80	4 lần kém	
3	Bi-306,80	4,5 lần kém	
4	Bi-227,70	35 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 400 - 600^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2300^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2500^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 người (ppb).

- Vùng tuyến tính: 4 - 40 người.

7. Nguyên tố. Ca

- Nguyên tử lượng: 40,0800. Thế Ion hoá I: 6,11 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ca-422,70	1	
2	Ca-239,90	150 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 800^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2550^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2 - 20 ng/mL.

8. Nguyên tố. Cd

- Nguyên tử lượng: 112,4000. Thế Ion hoá I: 6,12 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Cd-228,80	1	
2	Cd-326,90	500 lần kém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần. Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 400 - 600^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2200^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2400^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,05 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 0,5 - 15 ng/mL.

9. Nguyên tố. Co

- Nguyên tử lượng: 58,9332. Thế Ion hoá I: 7,86 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Co 240,70	1	
2	Co-242,50	1 5 lần kém	
3	Co 252,10	6,5 1ầnkém	

- Khe đo: 0,7 - 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 500 - 700^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2550^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2,5 - 25 ng/mL.

10. Nguyên tố. Cr

- Nguyên tử lượng: 51,9960. Thế Ion hoá I: 6,76 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Cr-357,90	1	
2	Cr-359,40	21lần kém	
3	Cr-360,30	3,6 lần kém	
4	Cr-429,00	6 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ; 120 - 250 ^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 500 - 800 ^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2 - 30 ng/mL.

11. Nguyên tố. Cu

- Nguyên tử lượng: 63,5460. Thế Ion hoá I: 7,72 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Cu-324,76	1	
2	Cu-327,40	2 lần kém	
3	Cu-217,90	4,5 lần kém	
4	Cu 222,60	21 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:
+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.
+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 450 - 600^{oC}, Thời gian: 20 giây.
+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2400^{oC}, Thời gian: 3 giây.
+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2500^{oC}, Thời gian: 2 giây.
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,2 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 1 - 20 ng/mL.

12. Nguyên tố. Fe

- Nguyên tử lượng: 55,847. Thế Ion hoá I: 7,87 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Fe-248,30	1	
2	Fe-248,80	2,3 lần kém	
3	Fe-271,90	3 lần kém	
4	Fe-372,00	10 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 550 - 800^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2550^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2 - 25 ng/mL.

13. Nguyên tố. Mg

- Nguyên tử lượng: 24,3050. Thế Ion hoá I: 7,64 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Mg-285,20	1	
2	Mg-202,60	40 lần kém	
3	Mg-279,60	100 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn gây: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 900^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,25 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 2 - 20 ng/mL.

14. Nguyên tố. **Mn**

- Nguyên tử lượng: 54,9380. Thế Ion hoá I: 7,43 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhạy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Mn- 279,50	1	
2	Mn- 279,80	1,5 lần kém	
3	Mn- 280,10	3 lần kém	
4	Mn- 403,00	10 tấn kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 50 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn gây: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 500 - 700^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2450^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,2 người (ppb).
- Vùng tuyến tính: 1 - 20 người.

15. Nguyên tố. **Mo**

- Nguyên tử lượng: 95,94. Thế Ion hoá I: 7,80 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Mo-	1	
2	Mo-	Lần kém	
3	Mo-	Lần kém	
4	Mo-	Lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:
+ Giai đoạn gây: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.
+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 900^{oC}, Thời gian: 30 giây.
+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ; 2700^{oC}, Thời gian: 3 giây.
+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2800^{oC}, Thời gian: 2 giây.
- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 5 - 60 ng/mL.

16. Nguyên tố. Ni

- Nguyên tử lượng: 58,7900. Thế Ion hoá I: 7,61 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ni-232,00	1	
2	Ni-341,50	2,5 lần kém	
3	Ni-305,10	4,5 lần kém	
4	Ni-234,60	8 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 800^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,25 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2,5 - 25 ng/mL.

17. Nguyên tố. Pb

- Nguyên tử lượng: 207,2000. Thế Ion hoá I: 7,42 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Pb-217,00	1	
2	Pb-283,30	2 lần kém	
3	Pb-261,40	40 lần kém	
4	Pb-368,40	100 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 450 - 550^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 1900^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2200^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2 - 50 ng/mL.

18. Nguyên tố. Sb

- Nguyên tử lượng: 121,7500. Thế Ion hoá I: 8,68 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Sb-206,80	1	
2	Sb-217,60	2 lần kém	
3	Sb-231,20	3 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 180^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 400 - 600^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2400^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2600^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch NoI: 0,5 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 2,5 - 40 ng/mL.

19. Nguyên tố. Si

- Nguyên tử lượng: 28,0860. Thế Ion hoá l: 8,15 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Si 251,60	1	
2	Si 250,70	2,6 lần kém	
3	Si-251,40	4 lần kém	
4	Si 252,90	10 lần kém	

- Khe đo: 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 1000^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2800^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch NoI: 1 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 5 - 100 ng/mL.

20. Nguyên tố. Si

- Nguyên tử lượng: 87,6200. Thế Ion hoá I: 5,69 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Sr-460,70	1	
2	Sr-407,80	50 lần kém	

- Khe đo: 0,5 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 550 - 700^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2550^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,25 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 2,5 - 25 ng/mL.

21. Nguyên tố. Ti

- Nguyên tử lượng: 47,90. Thế Ion hoá I: 6,82 eV

- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).

- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Ti-364,30	1	
2	Ti-365,40	1,6 lần kém	
3	Ti-320,00	2 lần kém	
4	Ti-399,00	5 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 600 - 900^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2650^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2800^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 5 - 80 ng/mL.

22. Nguyên tố. V

- Nguyên tử lượng: 50,9441. Thế Ion hoá I: 6,75 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	V-318,50	1	
2	V-306,60	3 lần kém	
3	V-437,90	5 lần kém	
4	V-385,60	7 lần kém	

- Khe đo: 0,5 - 0,7 nm.
- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}
- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.
- Khí trơ môi trường: Argon.
- Bổ chính nền: Có BC
- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 250^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 550 - 700^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2700^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2800^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,5 ng/mL (ppb).
- Vùng tuyến tính: 5 - 80 ng/mL.

23. Nguyên tố. Zn

- - Nguyên tử lượng: 65,3700. Thế Ion hoá I: 9,39 eV
- Chế độ đo phổ: F-AAS (Hấp thụ nguyên tử).
- Vạch phổ đo AAS:

N_o	Vạch phổ (nm)	Mức nhậy phổ kém vạch số 1	Ghi chú
1	Zn-213,90	1	
2	Zn-307,60	2000 lần kém	

- Khe đo: 0,5 nm.

- Cường độ đèn HCL: 60 - 80% I_{max}

- Loại Cuvét Graphit: Hoạt hoá toàn phần.

- Khí trơ môi trường: Argon.

- Bổ chính nền: Có BC

- Điều kiện nguyên tử hoá:

+ Giai đoạn sấy: Nhiệt độ: 120 - 200^{oC}, Thời gian: 30 giây.

+ Giai đoạn tro hoá: Nhiệt độ: 450 - 700^{oC}, Thời gian: 20 giây.

+ Giai đoạn NTH: Nhiệt độ: 2300^{oC}, Thời gian: 3 giây.

+ Giai đoạn làm sạch Cuvét: Nhiệt độ: 2500^{oC}, Thời gian: 2 giây.

- Độ nhậy LOD vạch Nol: 0,1 ng/mL (ppb).

- Vùng tuyến tính: 0,5 - 10 ng/mL.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. RiChard D. Beaty & Jack D. Kerber, 1979 & 1983, Concepts on Instrumentation and Techniques in Atomic Emission Spectrophotometry, Perkin Elmer Company.

2. Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, John A. Dean & Frank A. Settle, 1993, Instrumental Methods for Analysis, Wadsworth Pub. Company, 6th Edition.

3. E.L. Grove, 1978, Applied Atomic Spectroscopy, Plenum Press, New York.

4. M. Pinta, 1979, Atomic Absorption and Emission Spectrometry, Vol. I & II, London, Hilger.

5. Peter J. Whitesside, 1979 & 1985, Atomic Spectrometry Data Book, Pye Unicam, Ltd.

6. R.E. Stuegeon & C.L. Charrabarti, 1979 & 1985, Recent Advances in Atomic Emission Spectrometry, Perkin Elmer.

7. Douglas A. Skoog & James J. Leary, 1995. Principles of Instrumental Analysis, Saunder8 College Pub., 4th Edit Ion, New York, London.

8. Perkin Elmer Company, 1985-90, Some Application Notes In AAS, Perkin Elmer Ltd.

9. S.S. M. Hassan, 1984, Organic Analysis Using Atomic Spectrometry, Amsterdam, Hilger, London.

10. J.B. Dowson, 1989, Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy, Vol. 7 & 8, Amsterdam, London.

11. Daniel C. Harris, 1998, Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edit Ion, W.H. Freeman & Company, New York.

12. Douglas A. Skoog, Donald M. West & F. James Holler, 1995. Fundamentals of Instrumental Analysis, 7th Edit Ion, New York, London, Amsterdam, Tokyo.

13. James D. Ingle, Jr. & Stanley R. Grouch, 1992, Spectro-chemical Analysis, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

14. Geoge R. Harrison, 1979, Wavelength Tables, The M.I.T. Press, Cambridge, London.

15. R.M. Barnes, 1987, Application Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Easten Analytical Symposium.

16. John H. Kennedy, 1990, Analytical Chemistry Principles, Saunders College Pub., 2nd Edit Ion, New York, London.

17. Nguyễn Phương Thảo, 2005, Luận án thạc sỹ, Trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.

18. Jose A.C. Broekaet, 2002, Atomic Analytical Spectrophotometry, Wiley CH. Ltd., New York - London - Amsterdam - Tokyo.

19. Shimadzu Company, 2002, AAS Cook Book, Shimadzu Company.

20. Phạm Thị Quỳnh Lương, 2002, Luận án thạc sỹ, Trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.

MỤC LỤC

PHẦN I 3
Chương 1: ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP AES 3
1.1 Sự phân loại phổ 3
1.1.1 Sự phân chia theo đặc trưng của phổ 3
1.1.2 Phân chia theo độ dài sóng 4
1.2 Sự xuất hiện phổ phát xạ nguyên tử 5
1.2.1 Tóm tắt về cấu tạo nguyên tử 5
1.2.2 Sự xuất hiện phổ phát xạ 7
1.3 Nguyên tắc của phép đo phổ phát xạ (AES) 9
1.4 Đối tượng của phương pháp phân tích phổ phát xạ 14
1.5 Các ưu điểm và nhược điểm 14
1.6 Khả năng và phạm vi ứng dụng 15
Chương 2: SỰ KÍCH THÍCH PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ 17
2.1 Yêu cầu và nhiệm vụ của nguồn kích thích 17
2.2 Các loại nguồn kích thích phổ phát xạ 18
2.2.1 Ngọn lửa đèn khí 18
2.2.2 Hồ quang điện 23
2.2.3 Tia lửa điện 28
2.2.4 Plasma cao tần cảm ứng ICP 34
2.3 Nguyên tắc và cách chọn nguồn kích thích phổ 40
2.4 Cường độ vạch phổ phát xạ nguyên tử 41
2.4.1 Cường độ vạch phổ : 41
2.4.2 Cường độ vạch phổ và nhiệt độ plasma 44
2.5 Hiện tượng tự hấp thụ (tự đảo) 45
2.6 Bức xạ nền trong phổ phát xạ 46
Chương 3: MÁY QUANG PHỔ VÀ SỰ PHÂN LI CHÙM SÁNG 47
3.1 Nguyên tắc cấu tạo của máy quang phổ phát xạ 47
3.2 Các loại máy quang phổ phát xạ 50
3.2.1 Lăng kính và máy quang phổ lăng kính 50
3.2.2 Cách tử và máy quang phổ cách tử 61
3.3 Vùng làm việc của máy quang phổ 67
3.4 Trang bị của hệ thống máy quang phổ phát xạ 68
3.5 Trang bị phát hiện và thu nhận phổ 68
3.5.1 Kính ảnh quang phổ 68
3.5.2 Đo độ đen S_λ của vạch phổ trên kính ảnh 70
3.5.3 Ống nhân quang điện (Photomultiplier tubes) 71
Chương 4: Các yếu tố ảnh hưởng trong AES 75
4.1 Khái quát chung 75

4.2 Một số ảnh hưởng trong phép đo AES 75
4.2.1 Các yếu tố về phổ...75
4.2.2 Các yếu tố vật lí...77
4.2.3 Các yếu tố hóa học 79
Chương 5: PHÂN TÍCH QUANG PHỔ PHÁT XẠ ĐỊNH TÍNH 88
5.1 Nguyên tắc chung 88
5.2 Vạch chứng minh định tính và cách chọn..89
5.3 Độ nhạy phổ và khả năng phát hiện...90
5.3.1 Độ nhạy tuyệt đối (còn gọi là độ nhạy khối lượng) 90
5.3.2 Độ nhạy tương đối (còn gọi là độ nhạy nồng độ) 90
5.4 Sự trùng vạch và cách loại trừ 93
5.4.1 Vạch phổ trùng..93
5.4.2 Vạch quấy rối và chen lấn...93
5.4.3 Phổ đám...93
5.5 Các phương pháp phân tích định tính 94
5.5.1 Phương pháp quan sát trực tiếp trên màn ảnh...95
5.5.2 Phương pháp so sánh phổ..95
5.5.3 Phương pháp phổ chuẩn (Dùng bản atlas) 96
Chương 6: PHÂN TÍCH PHỔ PHÁT XẠ ĐỊNH LƯỢNG 99
6.1 Những vấn đề chung 99
6.1.1 Phương trình cơ bản và nguyên tắc...99
6.1.2 Vạch phân tích và cách chọn...101
6.1.3 Cách biểu diễn nồng độ trong phân tích quang phổ..................................102
6.1.4 Mẫu chuẩn trong phân tích quang phổ phát xạ 104
6.1.5 Giới hạn chứng minh và khoảng xác định 106
6.1.6 Sự bay hơi và đường cong bay hơi 108
6.1.7. Khí quyển kiểm tra...110
6.1.8 Chất đệm và chất phụ gia trong phân tích phổ phát xạ.............................113
6.2 Phân tích quang phổ phát xạ bán định lượng...119
6.2.1 Phương pháp so sánh...119
6.2.2 Phương pháp hiện vạch 120
6.3 Phân tích quang phổ phát xạ dinh lượng 121
6.3.1 Phương pháp đường chuẩn..121
6.3.2 Phương pháp đồ thị chuẩn không đổi 124
6.3.3 Phương pháp thêm tiêu chuẩn...125
6.3.4 Phương pháp theo 1 mẫu chuẩn 127
6.4 Các phương pháp xác định gián tiếp bằng AES 128
6.4.1 Nguyên tắc 128
6.4.2 Các phương pháp phân tích gián tiếp..128
Phần II...135

Chương 7: NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG CỦA PHÉP ĐO ASS 135
7.1 Sự xuất hiện phổ hấp thụ nguyên tử 135
7.2 Cường độ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử 137
7.3 Cấu trúc của vạch phổ hấp thụ nguyên tử 140
7.4 Nguyên tắc và trang bị của phép đo AAS 143
7.5 Những ưu và nhược điểm của phép do AAS 145
7.6 Đối tượng và phạm vi ứng dụng của AAS 147
Chương 8: Các kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu ....**Error! Bookmark not defined.**
8.1 Mục đích và nhiệm vụ 149
8.2 Kĩ thuật nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa 149
8.2.1 Yêu cầu và nhiệm vụ của ngọn lửa 149
8.2.2 Đặc điểm và cấu tạo của ngọn lửa đèn khí 151
8.2.3 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu 152
8.2.4 Những quá trình xảy ra trong ngọn lửa 156
8.2.5 Tối ưu hóa các điều kiện nguyên tử hóa mẫu 163
8.3 Kĩ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa 165
8.3.1 Đặc điểm và nguyên tắc 165
8.3.2 Các yêu cầu hệ thống nguyên tử hóa mẫu 166
8.3.3 Nguyên tắc và các giai đoạn của quá trình nguyên tử hóa mẫu 166
8.3.4 Các yếu tố ảnh hưởng 174
8.3.5 Các quá trình trong cuvet graphit 177
8.3.6 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu 182
8.3.7 Tối ưu hóa các diều kiện cho phép đo không ngọn lửa mẫu. 183
Chương 9: TRANG BỊ CỦA PHÉP ĐO ASS 185
9.1 Nguồn phát bức xạ đơn sắc 185
9.1.1 Đèn catot rỗng (HCL) 186
9.1.2 Đèn phóng điện không diện cực (EDL) 189
9.1.3 Đèn phổ liên tục có biến điệu 192
9.1.4 Các loại nguồn đơn sắc khác 194
9.2 Trang bị để nguyên tử hóa mẫu 194
9.3 Hệ thống đơn sắc và máy quang phổ hấp thụ nguyên tử 195
9.4 Trang bị phát hiện, Detector, Photomultivlier 197
9.5 Kĩ thuật đo cường độ vạch phổ hấp thụ 198
Chương 10: Các yếu tố ảnh hưởng trong AAS 201
10.1 Khái quát chung 201
10.2 Một số ảnh hưởng trong phép do AAS 201
10.2.1 Các yếu tố về phổ 201
10.2.3 Các yếu tố hóa học 207
Chương 11: Phân tích định lượng bằng phổ AAS 219
11.1 Những vấn đề chung 219

11.1.1 Phương trình cơ bản của phép đo 219
11.1.2 Mẫu chuẩn trong phép đo AAS..221
11.1.3 Biểu diễn nồng độ trong phép đo AAS 222
11.1.4 Khái niệm về độ nhạy 225
11.1.5 Giới hạn phát hiện trong AAS 229
11.1.6 Khoảng xác định trong phép đo AAS 231
11.1.7 Bổ chính nền trong phép đo AAS 232
11.1.8 Tối ưu hóa các điều kiện cho phép đo AAS 237
11.2 Các phương pháp phân tích cụ thể..240
11.2.1 Phương pháp đồ thị chuẩn (đường chuẩn) 240
11.2.2 Phương pháp thêm tiêu chuẩn..242
11.2.3 Phương pháp đồ thị chuẩn cố định..243
11.2.4 Phương pháp một mẫu chuẩn..245
11.3 Các kiểu phương pháp phân tích theo AAS 246
11.3.1 Các phương pháp xác định trực tiếp 246
11.3.2 Các phương pháp xác định gián tiếp các chất bằng AAS 247
Chương 12: CÁC ĐIỀU KIỆN ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ VÀ PHÁT XẠ NGỌN LỬA CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ 257
Phần I. PHÉP ĐO PHỔ NGỌN LỬA 257
Phần II. PHÉP ĐO KHÔNG NGỌN LỬA 272
TÀI LIỆU THAM KHẢO 289

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội
Điện thoại: (04) 9718312; (04) 7547936; Fax: (04) 9714899
Email: nxb@vnu.edu.vn
* * *

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: PHÙNG QUỐC BẢO

Tổng biên tập: PHẠM THÀNH HƯNG

Chịu trách nhiệm nội dung:

Hội đồng nghiệm thu giáo trình

Trường ĐHKHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội

Người nhận xét:

GS. TSKH TRỊNH XUÂN GIẢN

TS. NGUỄN HOÀNG

Biên tập:

HÀ THỊ ĐIỆP - QUỐC THẮNG

Biên tập tái bản:

ĐINH QUỐC THẮNG

Vẽ hình:

ĐINH QUỐC THẮNG

Trình bày bìa:

NGUYỄN NGỌC ANH

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ NGUYÊN TỬ
Mã số 1K-25 ĐH2006
In 1000 cuốn, khổ 19 x 27cm tại Xưởng in Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng
Số xuất bản: 105 - 2006/CXB/62 - 08/ĐHQGHN, ngày 10/02/2006.
Quyết định xuất bản số: 173 KH/XB
In xong và nộp lưu chiểu quý 11 năm 2006.